N°2407

thése présentée à l'université de
PARIS-SUD centre d'ORSAY pour obtenir
le grade de docteur ès sciences physiques

contribution à l'étude des phénomènes de transport (chaleur, masse) dans des cristaux liquides

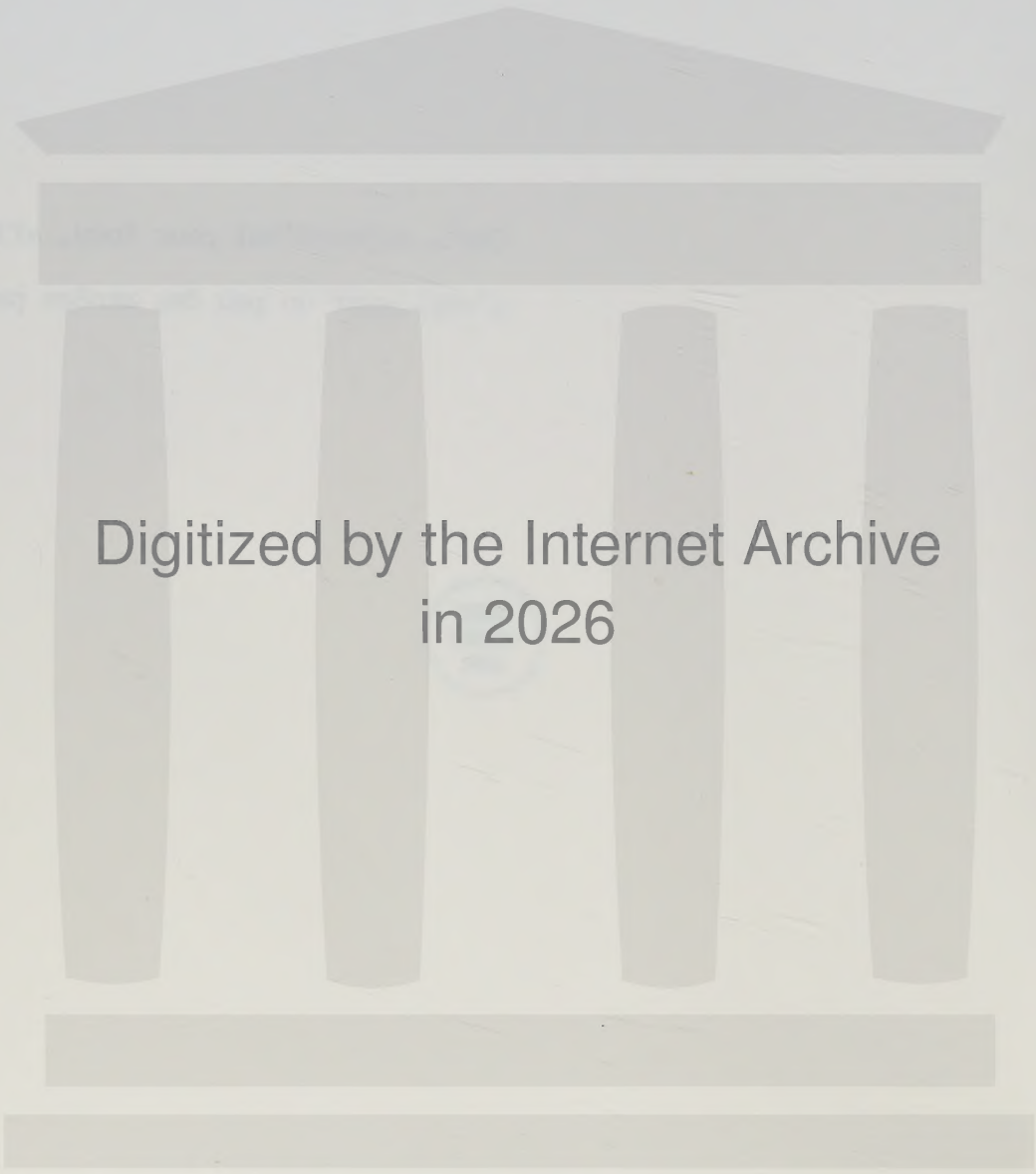
par:
WLADIMIR URBACH

soutenue le 30 / 3 / 1981
devant la commission d'examen
M M.

P.G. de GENNES ....president
E. GUYON
P. LALLEMAND
J. PERRIN
P. PINCUS .....rapporteur
F. RONDELEZ

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ceci, aujourd'hui pour Rosy, afin
d'expliquer un peu des années passées.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547321_0001

- REMERCIEMENTS -

J'ai rarement navigué en solitaire ; et arrivé au port les soutes bien pleines il m'est agréable de remercier ceux qui ont pris part à l'aventure.

E. GUYON fut l'instigateur de ce voyage d'exploration à travers les mésophases, ayant pour but la compréhension des mécanismes de transport anisotrope de la chaleur. C'est sous sa direction que nous avons résolu les problèmes d'orientation des phases smectiques, abordant ainsi l'expédition avec des chances de succès raisonnables.

J. PERRIN en mettant à ma disposition les techniciens et le matériel de son laboratoire ; et me rappelant souvent que louvoyer est la meilleure méthode pour remonter les vents contraires, a notablement contribué au départ et à la poursuite de ce voyage

L'idée originale d'utiliser un bâtiment de type peu connu : "la diffusion de lumière Rayleigh forcée" (R.F.) est dûe à F. RONDELEZ du laboratoire de la Matière Condensée dirigé par P.G. de GENNES. C'est sous sa direction que j'ai mis en chantier le prototype sur lequel j'ai navigué. Depuis il en affréta d'autres ; et assister au développement de cette flotte fût pour moi une expérience très enrichissante.

Une fois maîtrisée, la technique du R.F. m'a permis une poursuite rapide et fructueuse du voyage. Lors des premières découvertes la participation de H. HERVET s'est révélée précieuse : tantôt à la barre, tantôt à la manoeuvre il a aidé à maintenir le bateau bien à plat, toutes voiles bordées, lorsque "l'Electronique" ou "l'Acquisition des données" soufflaient de travers. Les discussions que nous

eûmes pendant les nombreux quarts passés ensemble ont souvent empéché de se tromper de cap.

Lorsqu'il fallait faire le point, où choisir une nouvelle route, les conseils de P.G. de GENNES qui accepta de présider ce jury m'ont été particulièrement précieux. Je remercie également P. PINCUS qui s'est chargé de la lourde tâche de rapporteur et P. LALLEMAND d'avoir accepté de faire partie de ceux qui vont juger ce récit. J'ai également profité des discussions que j'ai eu avec M. JAFFRAIN.

P. KELLER, L. LIEBERT et P. GRAY ont une place particulière dans ces remerciements car sans eux le butin eut été moins beau. C'est en synthétisant des produits pratiquement à la demande que ces "faiseurs d'univers" m'ont fourni des mers pour naviguer.

Le meilleur des marins ne peut être assuré du succès de la traversée sans un accastillage de qualité. M. BOIX, M. CRASSON, D. DETRY FRUCHARD et D. POUPINET y ont veillé avec compétence. Le soutien moral des gens restés a terre est important dans ce genre d'expédition. De nombreuses personnes et en particulier celles du Laboratoire de la Physique de la Matière Condensée y ont pourvu avec abondance.

La réalisation matérielle de ce récit de voyage est dûe à Mesdames DANEL, POUPY, SEVESTE , SOULAS , BONAMY et DAVID. Je les remercie tous de leur collaboration.

- Paris 1981 -

TABLE DE MATIERES

INTRODUCTION 1

I. LE CRISTAL LIQUIDE:RAPPELS 5
- Classification des mésophases 7
- Anisotropie des paramètres physiques 14

II. CHOIX D'UNE METHODE EXPERIMENTALE 19
- Propriétés de transport dans les milieux anisotropes 21
- Méthodes stationnaires 24
- Méthodes dynamiques 25

III. TECHNIQUES EXPERIMENTALES 33
- Diffusion Rayleigh Forcée (R.F.) 35
- Sensibilité de la méthode 42
- Description du dispositif expérimental 45
- La chaîne de mesure 51
- Analyse des résultats 54
- Orientation des mésophases 57
- Orientation des nématiques 61
- Orientation des smectiques 63

IV. TRANSPORT DE LA CHALEUR (étude expérimentale) 71
- Ethanol 73
- MBBA (N) 74
- BBOA (S_A,S_B,N) 77
- Phases S_C 80
- Relation entre ΔS et $\Delta\kappa$ 83
- Variation de $\Delta\kappa$ avec la forme de la molécule 84
- Comportement de $\kappa_{//}$ 89
- Comportement de $\kappa_{\perp}$ 91

V. TRANSPORT DE LA CHALEUR (modèles) 99
- Modèle statique 103
- Modèle dynamique (convectif) 112

VI. TRANSPORT DE MATIERE 125
- Diffusion du rouge de méthyle dans MBBA 131
- Diffusion du MBBA dans MBBA 135
- Discussion des résultats 137
- Comparaison entre R.F. et techniques de traceurs. 144
- Comparaison des résultats avec les prévisions de la théorie de Franklin 147

VII. CONCLUSION 157

- ANNEXES -

A - Rappels d'optique.

B - Relation entre les grandeurs macroscopiques et les grandeurs moléculaires.

C - Modèle statique de la conductivité thermique
- Calculs -

D - Photochimie du rouge de méthyle.

E - Théories de transport massique.

- SYMBOLES UTILISES -

α_i = cosinus directeurs.

2β = angle d'intersection des faisceaux lumineux.

γ = angle des molécules avec une direction donnée.

ε = épaisseur de l'échantillon.

η = Q/θ.

θ = T1 - T2 : différence de température.

κ = diffusivité thermique.

λ = longueur d'onde.

Λ = conductivité thermique.

μ = degré de cohérence.

ν = fréquence de l'onde.

π = 3.1416

ρ = masse spécifique.

τ = temps de relaxation.

φ = angle des molécules avec le substrat.

$\emptyset$ = déphasage de l'onde.

χ = test de X^2.

Ψ = angle des molécules avec une direction d'orientation privilégiée

Ω = ohm

ω = pulsation.

A = amplitude de l'onde lumineuse

C = capacité calorifique

D = coefficient de diffusion massique

E = champ électrique

e = charge de l'électron

G = gain du photomultiplicateur

I = intensité lumineuse

i = interfrange

J = flux (chaleur, masse charge etc.)

L = dimension moléculaire $\begin{cases} L_{\ell} : \text{longueur} \\ L_{\perp} : \text{largeur} \end{cases}$

n = indice optique du milieu

P = puissance de l'onde lumineuse

$q = \frac{2\pi}{i}$: vecteur d'onde

Q = quantité de chaleur

R = rayon du cylindre figurant une molécule mésogène

r_o = rayon d'un faisceau gaussien

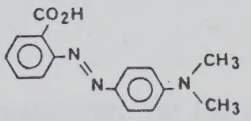
T = température

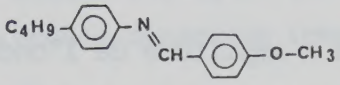
t = temps

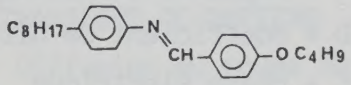
U = ddp aux bornes du photomultiplicat

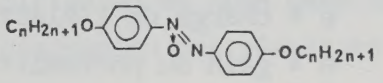
$\left.\begin{matrix} X \\ Y \\ Z \end{matrix}\right\}$ = coordonnées de l'espace

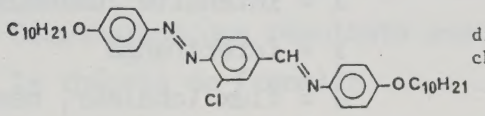
▼

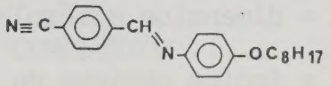
R.M. :  Rouge de méthyle

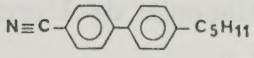
MBBA :  p-methoxy benzilidene-p-n-butyl aniline

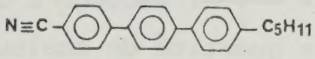
BBOA :  p-butoxy-benzylidene-p-n-octyl aniline

$PAA_{(n)}$:  4-4-n-alcoxy azoxy benzene

DOBCP :  di-(4-n-decyloxybenzal)-2-chloro-1-4-phenylene diamine

CBOOA :  p-cyanobenzilidene-p-octyl-oxyaniline

Bi Ø (K_{15}) :  4-n-pentyl-4-cyanobiphenyl

Ter Ø (T_{15}) :  4-n-pentyl-4-cyanotriphenyl

... "En un mot j'ay eu soin de corriger les choses qu'on m'a fait voir estre mauvaises en elles-mesmes; mais, à l'égard de celles que j'ay trouvé n'avoir pas d'autre défaut que de n'estre pas au goust de quelques perssones...
... j'ai cru n'y devoir pas toucher.

Est-ce une raison décisive
D'oster un bon mets d'un repas
Parce qu'il s'y trouve un convive
Qui par malheur ne l'aime pas ?
Il faut que tout le monde vive,
Et que les mets, pour plaire à tous
Soient différents comme les gousts"+

+ CH. PERRAULT : LES CONTES DES FEES (1697)

Parmi les cristaux moléculaires, il en existe qui à des températures intermédiaires entre celle de la disparition de l'ordre cristallin et l'apparition du désordre liquide donnent naissance à des phases cristal liquide ou mésophases. Ces "cristaux liquides" ont connu un regain d'intérêt sur le plan fondamental il y a vingt ans environ. Ils envahissent maintenant le domaine industriel comme le prouve l'exemple des montres à affichage permanent.

Les cristaux liquides sont formés de molécules allongées et présentent plusieurs phases caractérisées par un ordre à grande distance qui donne lieu à des propriétés de transport particulières. Les premières études ont montré que la conductivité électrique, la viscosité, le transport de masse sont anisotropes.

La situation est restée beaucoup plus confuse pour le transport de la chaleur. Il faut attendre le début des années 70 pour avoir des données expérimentales correctes. A la même époque on montre que ces anisotropies sont à la base d'instabilités hydrodynamiques remarquables :

1) Le seuil de convection thermique dans une mésophase est abaissé d'un facteur 10^3 par rapport à l'instabilité du type Rayleigh-Benard dans les fluides isotropes.

2) L'instabilité peut apparaître dans un gradient de température inversé (chauffage par en haut) dans le cas où la conductivité thermique parallèle au flux de la chaleur est supérieure à celle qui lui est perpendiculaire. Dans le cas où le signe de l'anisotropie de la conductivité thermique varierait avec la température il serait possible de faire apparaître ou disparaître la convection en modifiant la température moyenne de l'échantillon.

Au cours de ce travail, nous avons poursuivi cet effort d'étude des propriétés de transport dans les C.L. en développant une nouvelle technique optique dite de diffusion de lumière Rayleigh forcée.

- Appliquée au cas du transport de chaleur elle nous a permis d'étudier, pour la première fois, le transport de la chaleur dans les phases smectiques et de montrer de façon claire l'origine physique de l'anisotropie thermique dans les cristaux liquides.

- Nous avons pu l'appliquer également au cas du transport massique, mettant ainsi au point une méthode entièrement originale de mesure des coefficients de diffusion de translation qui devrait être appliquable dans de nombreux domaines de la physique (C.L. solutions et alliages de polymères, constituants membranaires etc.).

1

LE CRISTAL LIQUIDE : RAPPELS

LENGREN

En 1898 Reinitzer (1) en chauffant les cristaux de benzoate du cholestérol observe l'existence d'une phase intermédiaire (ou mésophase) entre les phases solide et liquide isotrope. Il venait de mettre en évidence une des nombreuses phases cristal liquide C.L.

Les molécules organiques qui composent ces mésophases ont la forme

- soit d'un disque, on parle alors d'une mésophase disquotique (de δισχος = palet) (Fig. 1)
- soit d'un bâtonnet, on parle alors des mésophases calamitiques (de καλαμος = roseau).

Par la suite nous n'aborderons que ce type de molécules. (Fig. 2).

I. CLASSIFICATION DES MESOPHASES.

Lorsque, à partir de la phase liquide isotrope on abaisse la température d'un mésomorphe les phases suivantes peuvent apparaître :
Liquide isotrope ⇔ Nématique ⇔ Smectique désordonnée ⇔ Smectique ordonnée ⇔ Solide cristallin.

Nous allons, très brièvement décrire leur structure.

I. 1 LES PHASES NEMATIQUES (N).

Dans cette phase les centres de gravité des molécules restent distribués de façon aléatoire mais il apparaît un ordre orientationnel à longue distance. La direction moyenne de l'orientation est représentée par un pseudovecteur unitaire, $\vec{n}$, appelé directeur. Puisqu'une rotation d'angle π autour du petit (ou du grand) axe ne modifie pas les propriétés de la mésophase : $\vec{n} = -\vec{n}$ (Fig 3)

+Pour un contre exemple voir Réf. 3.

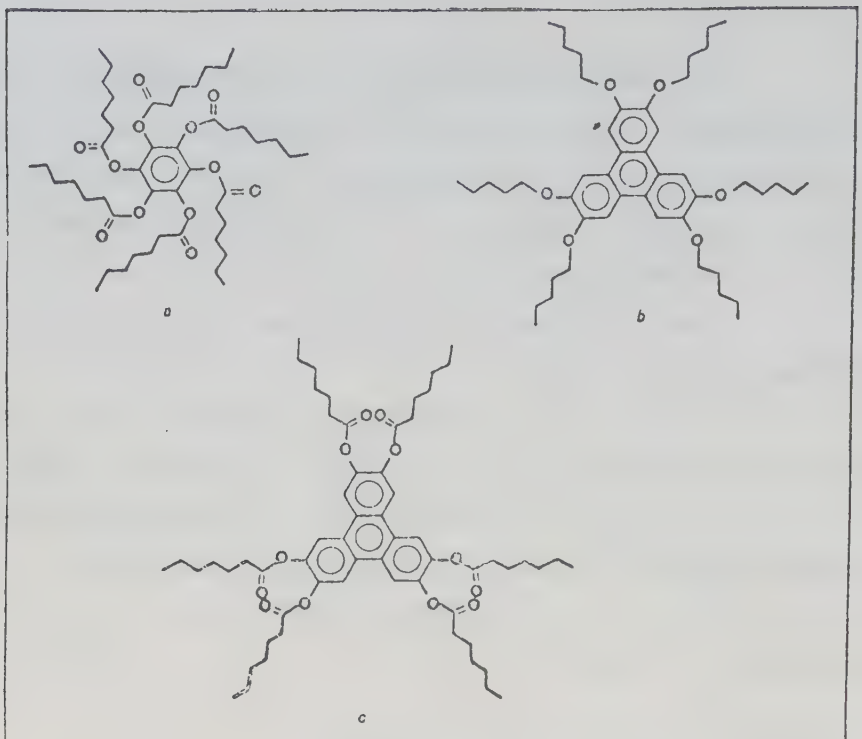


Fig. 1. — Exemples de corps qui présentent des mésophases disquotiques. (D'après la ref 2)

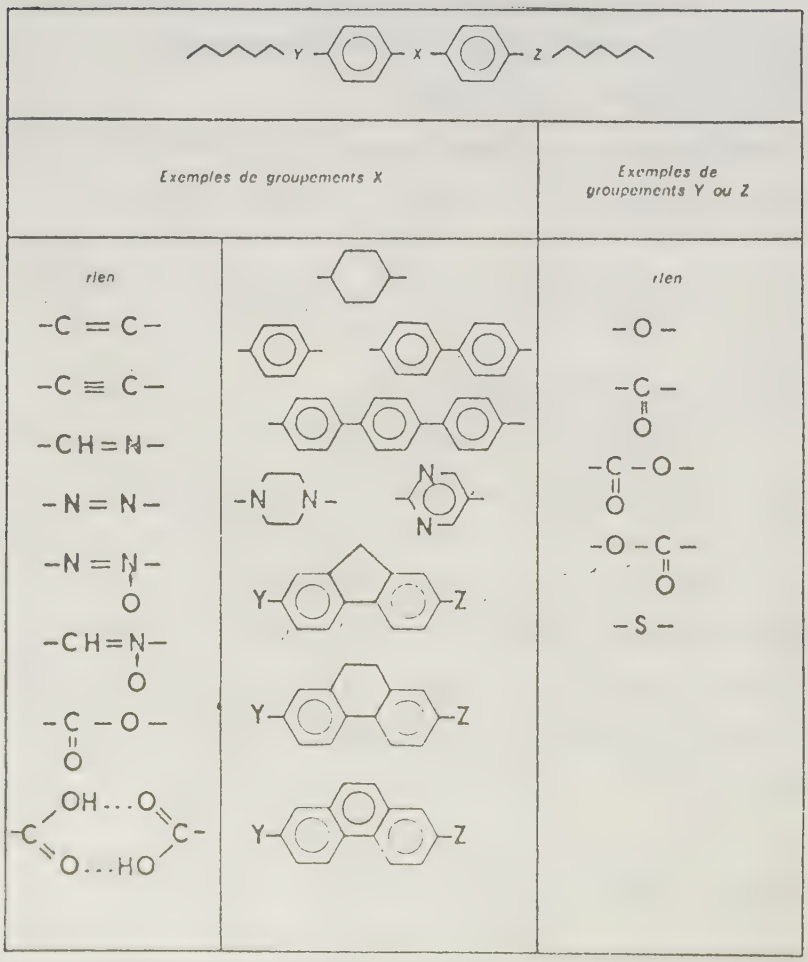


Fig. 2 — Architecture générale des molécules mésogènes calamitiques : en haut de la figure. Les chaînes latérales situées au-delà des groupements Y et Z peuvent être plus ou moins longues, elles peuvent même être absentes. Quelques exemples de groupements X, Y, Z sont donnés dans le tableau. Parfois ces groupements peuvent être, eux aussi, réduits à néant (D'après la ref 2)

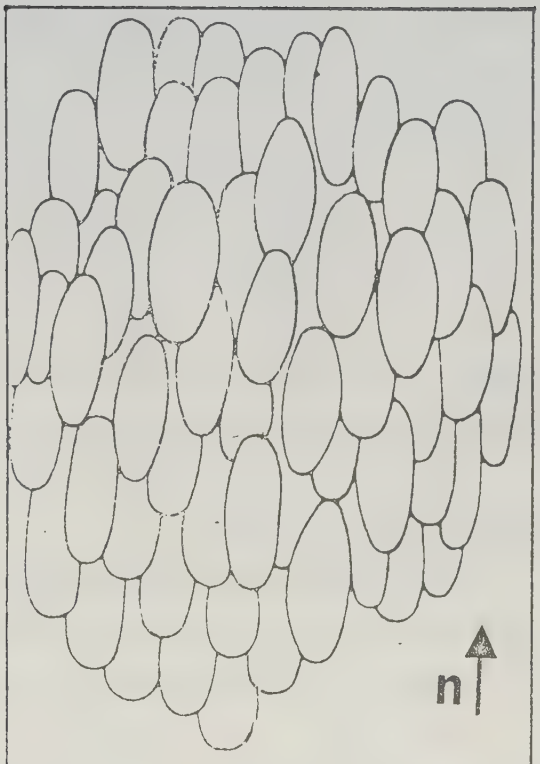


Fig 3. — Schéma de la structure d'un nématique. Les molecules y sont schématisées par des objets oblongs. (d'après la ref 2)

Dans le cas particulier où la molécule possède un carbone asymètrique le vecteur $\vec{n}$ tourne autour d'un axe formant une hélice. La phase est alors dite cholestérique.

LE PARAMETRE D'ORDRE (S) mesure le degré d'alignement des molécules suivant la direction moyenne définie par $\vec{n}$ et rend compte de l'effet de l'agitation thermique.

Si γ est l'angle que font en moyenne les molécules avec $\vec{n}$, on montre (4) que la manière la plus simple d'écrire S est :

$$S = \frac{1}{2} < 3 \cos^2\gamma - 1 >$$

S = 0 en phase isotrope ($<\cos^2\gamma> = \frac{1}{3}$) et

S = 1 dans un nématique parfaitement aligné ($\gamma = 0$ ou π)

I. 2 LES PHASES SMECTIQUES.

L'abaissement supplémentaire de la température provoque l'apparition d'un ordre qui rend compte de la répartition moyenne des centres de gravité des molécules suivant des plans équidistants. La structure des différents smectiques dépend de l'inclinaison des molécules par rapport aux couches, de la nature de leur arrangement bi-dimentionnel, de leur degré de corrélation entre les couches successives.

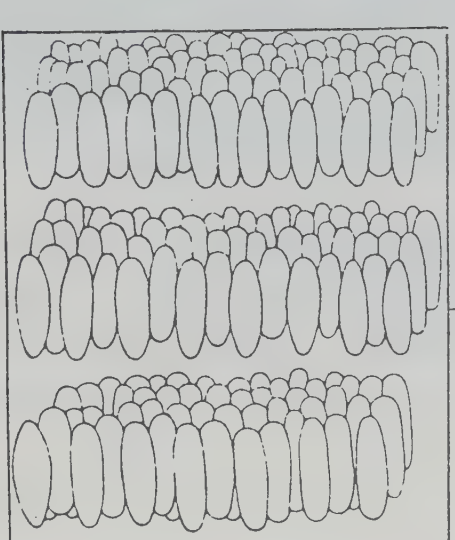


Fig. . — Schéma de la structure d'un smectique de type A. (d'après la ref 2)

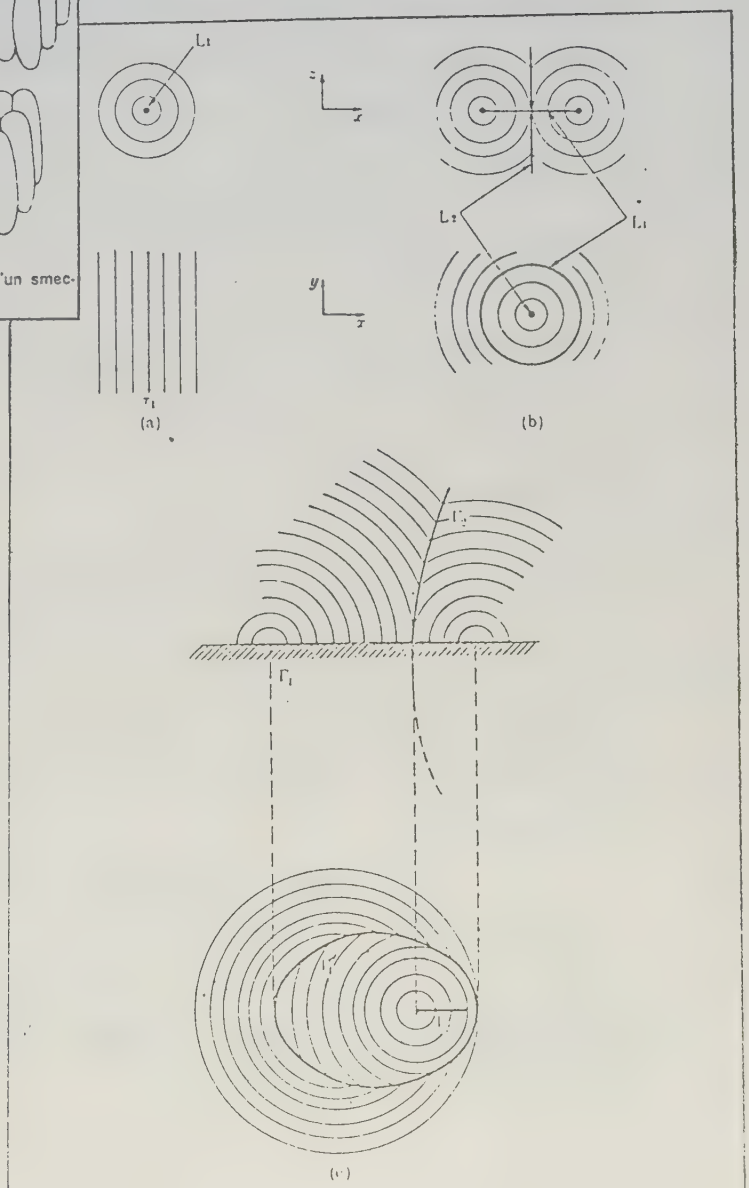


FIG. 4.b. Generation of the focal conic texture: (a) simple 'jelly-roll' or 'myelinic' arrangement generating a tube. (b) Tube closed into a torus: note the two singular curves (a circle and a straight line); (c) generalization: the circle becomes an ellipse, the straight line becomes a hyperbola. With tangential boundary conditions for the molecules, the ellipse is often stuck to the limiting surface. (REF: 4)

I. 2.1 LES PHASES SMECTIQUES DESORDONNEES.

Elles se caractérisent par un désordre de type liquide entre les centres de gravité des molécules à l'intérieur d'une même couche. Il n'existe donc pas de corrélations entre couches successives.

LA PHASE DE TYPE A (S_A) apparait lorsque les molécules sont perpendiculaires aux plans. (Fig.4). Cette phase est optiquement uniaxe. Observée au microscope polarisant elle révèle une texture dite à coniques focales[5] (Fig. 4b).

LA PHASE DE TYPE C (S_C) possède une structure analogue à celle de S_A mais la direction moyenne des molécules fait un angle avec la normale aux plans (Fig. 5). Cette phase est optiquement biaxe. Observée au microscope polarisant la texture habituelle est dite à noyaux, mais sous certaines conditions on peut également observer des coniques focales.

I. 2.2 LES PHASES SMECTIQUES ORDONNEES. (6)

La structure de ces phases se rapproche d'une phase cristalline car un ordre moyen de position apparaît dans le plan des couches qui restent de plus corrélées sur plusieurs longueurs moléculaires. Nous citerons ici :

LA PHASE DE TYPE $B_\perp$ qui présente une maille orthorombique à faces centrées. Elle apparaît lorsqu'on refroidit l'échantillon à partir de la phase S_A . Les molécules, comme dans la phase S_A restent perpendiculaires aux plans (Fig. 6).

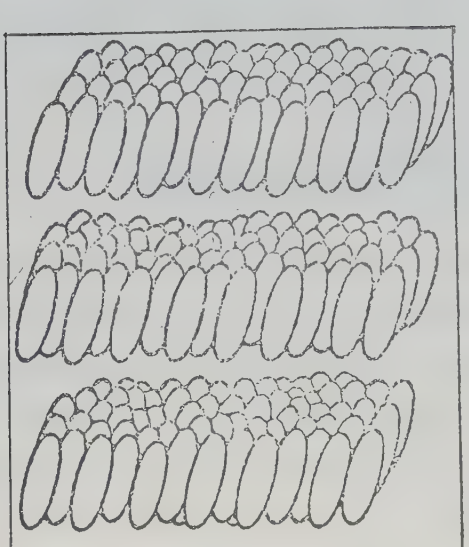


Fig. 5 — Schéma de la structure d'un smectique de type C. (d'après Lacrt 2)

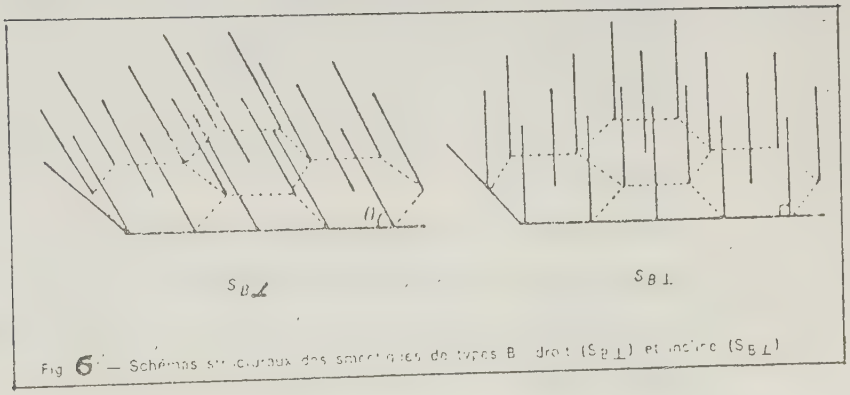


Fig 6 — Schémas structuraux des smectiques de types B droit ($S_B\perp$) et incliné ($S_B\mathcal{L}$)

LA PHASE DE TYPE B_A ou H présente une structure analogue mais les molécules sont inclinées par rapport aux plans. Cette phase n'apparaît qu'en dessous d'une phase S_C.

II . ANISOTROPIE DES PARAMETRES PHYSIQUES.

L'anisotropie de forme des molécules ainsi que l'existence d'un ordre à grande distance sont à l'origine de l'anisotropie des propriétés physiques des cristaux liquides (4). Nous nous contenterons ici du rappel de quelques résultats fondamentaux concernant les phénomènes de transport.

II. 1 CONDUCTIVITE ELECTRIQUE.

En 1914 Sredberg (7) montre expérimentalement que dans la phase nématique du p azoxyanisole (PAA), les ions s'écoulent plus facilement suivant l'axe long de la molécule, que perpendiculairement à celui-ci. Cette inégalité, $\sigma_{/\!/} > \sigma_{\perp}$, a été observée depuis dans un grand nombre de phases nématiques. Les études de Carr (8) ont montré par contre que dans les smectiques la conductivité est plus grande dans les plans des couches que perpendiculairement. Dans la notation ci-dessus : $\sigma_{/\!/} < \sigma_{\perp}$. Le cas intermédiaire a été observé par Rondelez (9) dans certains composés présentant une transition nématique-smectique faiblement du premier ordre. Le signe de l'inégalité s'inverse en fonction de la température dans la phase nématique. Typiquement

$$0{,}5 \leqslant \frac{\sigma_{/\!/} - \sigma_{\perp}}{\langle \sigma \rangle} \leqslant 0{,}5 \text{ avec } \sigma \simeq 10^{-9} \ (\Omega \text{ cm})^{-1}$$

II. 2. DIFFUSION DE MASSE.

La diffusion d'espèces non chargées à été également étudiée par Svedberg en 1914 et l'apparition de nouvelles techniques expérimentales a provoqué récemment un regain d'intérêt pour ce domaine. L'anisotropie des coefficients de diffusion est telle qu'en général $D_{/\!/} > D_{\perp}$ en phase nématique et $D_{/\!/} < D_{\perp}$ en phase smectique[9]. L'ordre de grandeur des coefficients de diffusion est de $< D > = 10^{-7}$ cm^2 sec^{-1}. Dans certaines phases nématiques on observe également des phénomènes prétransitionnels[9].

II. 3. VISCOSITE.

En 1946 Miesowicz[10] montre que la viscosité du cristal liquide dépend fortement de l'orientation du grand axe moléculaire par rapport au champ de vitesse. Depuis les études théoriques ont conduit à définir cinq coefficients indépendants de viscosité. Leur mesure est rarement simple et peu d'entre-eux peuvent être mesurés directement. De même que pour la conductivité électrique, des effets prétransitionnels ont également été observés dans certaines phases nématiques[11]. L'ordre de grandeur des viscosités: de 1 à 100 centipoises.

II. 4. ENERGIE.

Les premières expériences de Moll et Ornstein[12] en 1919, puis de Miesowicz et Jerzewski[13] en 1935 montrent que les propriétés thermiques en phase nématique dépendent de l'orientation et de l'amplitude d'un champ magnétique extérieur. Toutefois la notion d'une conductivité thermique anisotrope n'est introduite que vers 1970 par Longley-Cook et Kessler[14] (L.C.K.).

Il faut attendre 1970 pour voir apparaître les premières mesures directes de conductivité thermique sur des échantillons bien orientés. Villanove, Guyon, Mitescu et Pieranski[15] montrent qu'en phase nématique $\Lambda_{//} > \Lambda_{\perp}$ et que l'influence des parois solides sur la conductivité thermique est nulle pourvue que les conditions d'ancrage des molécules sur les parois soient parfaitement définies. Ces résultats sont ensuite confirmés par Yun et par L.C.K.[17].

Au début de ce travail il n'existait pas de mesure similaires en smectique et l'origine de l'anisotropie restait obscure[18]...

(1) REINITZER : Monatsch 9, 421, (1898)

(2) J. BILLARD : "Les états intermédiaires de la matière" Revue du Palais de la Découverte 7 , 19, (1979)

(3) F. HARDOUIN, G. SIGAND, F.M. ACHARD et H. GASPAROUX : Sol. St. Comm. (1979)

(4) P.G. de GENNES : "The Physics of Liquid Crystals" CLARENDON PRESS. Oxford

(5) G. FRIEDEL : Ann. Phys. 18, 273, (1922)

(6) J. DOUCET : Thèse es Sciences. Univ. Paris-Sud Orsay (Juin 1978)

(7) T. SVEDBERG : Ann. der Physik, 44, 1121, (1914)

(8) E.F. CARR : Mol. Cryst. Liq. Cryst. 13, 27, (1971)

(9) F. RONDELEZ : Sol. St. Com., 11, 1975, (1972) voir aussi : Jr de Physique, 36, C_1 93, (1975)

(10) M. MIESOWICZ : Nature, 158, 27, (1946)

(11) L. LEGER : Thèse es Sciences, Univ. Paris-Sud Orsay (1976)

(12) W.J.H. MOLL et L.S. ORNSTEIN : Pro. Acd. Sci. Amsterdam 21, 259, (1919)

(13) M. MIESOWICZ et M. JERZENSKI : Phys. Z. 36, 107, (1935)

(14) M. LONGLEY-COOK et J.O. KESSLER : Mol. Cryst. Liq. Cryst. 12, 315, (1971)

(15) R. VILLANOVE, E. GUYON, C. MITESCU et P. PIERANSKI : Jr. de Phys. 35, 153, (1974) voir aussi F. GUYON, P. PIERANSKI et F. BROCHARD : C.R.A.S. 273B 486, (1971)

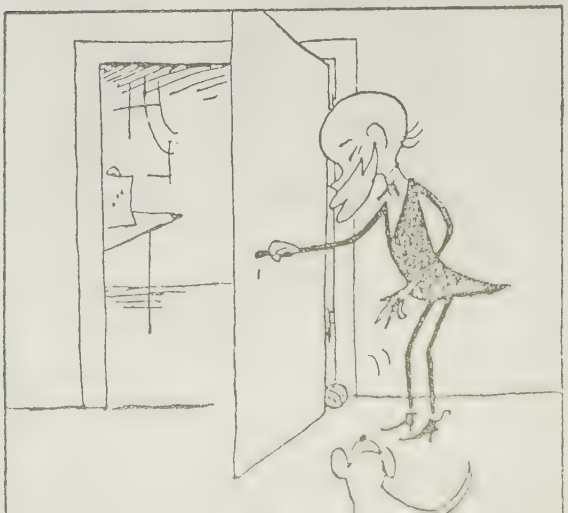
(16) C.K. YOUN : J. App. Phys. 42, 4764 (1971)

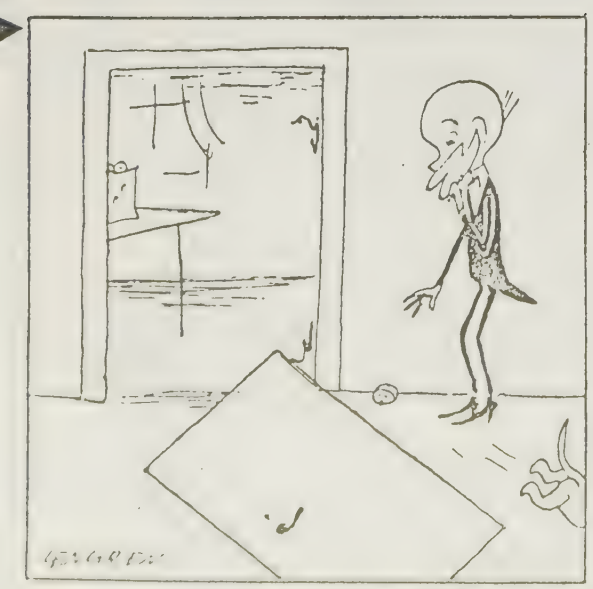
(17) M. LONGLEY-COOK : P. Thesis : Univ. d'Arizona USA (1972)

(18) V. KAJAN et J. PICOT ; Mol. Cryst. Liq. Cryst. 20, 69 (1973)

II

CHOIX D'UNE METHODE EXPERIMENTALE





I. PROPRIETES DE TRANSPORT DANS LES MILIEUX ANISOTROPES - RAPPELS.

En thermodynamique des processus irréversibles on introduit d'une part les forces généralisées X_i (par exemple les gradients de température, concentration, potentiel ou potentiel chimique) et d'autre part les flux ou courants (écoulement de la chaleur, masse, charge, ou l'avancement d'une réaction chimique). Les phénomènes de transport sont décrits par une relation phénoménologique du type :

$$J_i = \Sigma_k \; L_{ik} \; X_k \qquad \text{(II-1)}$$

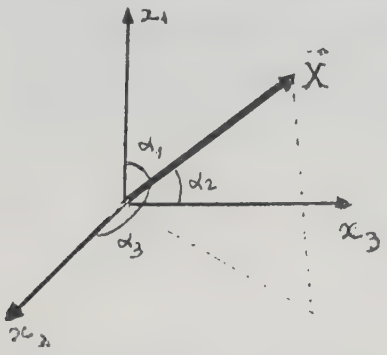
Dans le cas le plus général une force donnée peut induire n'importe quel type de flux. C'est ainsi que le gradient de concentration, mais aussi le gradient de température peuvent induire un transport de masse. On parlera respectivement de diffusion ordinaire et de diffusion Soret. Les coefficients non diagonaux L_{ik} de l'équation (II-1) sont reliés aux effets croisés comme l'effet Soret. Ils sont généralement beaucoup plus faibles que les coefficients diagonaux L_{ii} et seront négligés par la suite. Dans ces conditions l'équation (II-1) devient :

$$\vec{J} = \overline{\overline{A}} \; \vec{X} \qquad \text{(II-2)}$$

où $\vec{J}$ est le flux, $\vec{X}$ la force et $\overline{\overline{A}}$ une quantité tensorielle. Par exemple, le flux de la chaleur est proportionnel au gradient thermique.

I.1. INTENSITE DE $\overline{\overline{A}}$ DANS LA DIRECTION $\vec{X}$.

Soit un système d'axes confondu avec les axes principaux du tenseur A. soient α_i les cosinus directeurs de $\vec{X}$:



$$\vec{X} = \{\alpha_1 X_1 \; ; \; \alpha_2 X_2 \; ; \; \alpha_3 X_3\} \qquad \text{(II-3)}$$

d'après (II-2) et compte tenu de (II-3):

$$\vec{J} = \{ A_1 \alpha_1 X \; ; \; A_2 \alpha_2 X \; ; \; A_3 \alpha_3 X\}$$

La composante de $\vec{J}$ parallèle à $\vec{X}$ est la somme des projections sur $\vec{X}$ des composantes de $\vec{J}$:

$$\vec{J}_{//} = \sum_{i=1}^{3} \alpha_i^2 A_i X \qquad \text{(II-4)}$$

L'intensité de A dans la direction parallèle à $\vec{X}$ est donc :

$$A_{//} = \Sigma \; \alpha_i^2 A_i \qquad \text{(II-5)}$$

Dans un système à symètrie de révolution, $A_1 = A_2 \neq A_3$
l'équation précédente devient :

$$A_{//} = A_1 (\alpha_1^2 + \alpha_2^2) + A_3 \alpha_3^2 = A_1 (1 - \alpha_3^2) + A_3 \alpha_3^2 \quad \text{(II-6)}$$

ou :

$$A_{//} = A_1 \sin^2 \gamma + A_3 \cos^2 \gamma \quad \text{(II-6)}$$

γ étant l'angle de la direction de X avec l'axe principal de symètrie Ox_3. Lorsque X est parallèle à l'un des axes principaux seule l'une des composantes de A est mesurée. Dans le cas des cristaux liquides il faut donc être capable d'orienter les molécules aussi bien parallèlement que perpendiculairement aux flux et de contrôler la qualité d'orientation obtenue. Nous allons voir que ces deux conditions ne peuvent être remplies avec les deux dispositifs expérimentaux le plus fréquemment employés pour mesurer la conductivité thermique des mésophases et qu'il faudra en inventer un autre ...

II. CHOIX D'UN DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

L'équation de Fourier donne la relation entre les dérivés spatiales et temporelles de la température[1] :

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\bar{\bar{\Lambda}} . \Delta \vec{T}) \quad \text{(II-7)}$$

ρ = masse spécifique ; C = capacité calorifique et $\bar{\bar{\Lambda}}$ = tenseur de conductivité thermique. L'ensemble des méthodes expérimentales nécessite la résolution de cette équation avec des conditions aux limites imposées par l'expérimentateur.

II.1. METHODES STATIONNAIRES ($\partial T / \partial t = 0$)

L'équation 7 se réduit alors à l'équation de Laplace :

$$\nabla^2 T = 0$$

dont la résolution est particulièrement simple dans le cas des cylindres coaxiaux ou plans parallèles.

II.1.1. CYLINDRES COAXIAUX.

Dans ce dispositif le flux de chaleur généré au centre d'un cylindre central de rayon r_1 et de longueur l diffuse radialement à travers un fluide délimité par un second cylindre de rayon r_2. En mesurant le flux de chaleur J_q qui traverse le fluide ainsi que les températures sur les surfaces en regard des deux cylindres, Λ peut-être déterminée avec une bonne précision car J_q est lui-même mesuré avec précision.

Ce dispositif semble cependant inadapté aux mesures dans les mésophases principalement à cause des difficultés rencontrées pour obtenir des échantillons bien orientés que ce soit par cisaillement[2] ou par un champ électrique[3].

II.1.2. PLANS PARALLELES.

Dans ce dispositif le flux de chaleur traverse un mince film de fluide situé entre deux plaques circulaires, parallèles entre elles. L'échantillon de cristal liquide est orienté uniformément dans la masse par un traitement adéquat des parois de la cellule. La qualité d'orientation est vérifiée en s'assurant que l'application d'un champ magnétique parallèle aux molécules ne modifie pas la valeur de la conductivité thermique de l'échantillon. La différence de température entre les plaques

est maintenue à une valeur suffisamment faible pour éviter l'apparition d'instabilités hydrodynamiques[4]. Dans les cas contraire on observe une variation de conductivité thermique effective indiquant la convection.

Ce dispositif a donné de bons résultats en phase nématique[5, 6], mais il est mal adapté aux phases smectiques car l'état actuel des techniques d'alignement ne permet pas d'orienter des échantillons de grande surface ($\simeq 20\ cm^2$) nécessaires à la méthode.

II.2. METHODES DYNAMIQUES : $(\frac{\partial T}{\partial t} \neq 0)$

Dans ces méthodes on prépare l'échantillon hors de son état d'équilibre à l'aide d'une impulsion de chaleur Q_1, et l'on suit le retour du système vers son état initial. Dans ces conditions et lorsque le flux ne dépend que d'une seule variable de l'espace :

$$\Lambda \frac{\partial^2 T}{\partial X^2} = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + Q_1 + Q_2$$

où Q_2 représente les pertes qui dépendent des coordonnées spatiales mais pas du temps. Q_1 et Q_2 produisent chacun un champ de températures indépendantes T_1 et T_2. Le champ de Q_2 obéit à la relation :

$$\Lambda \frac{\partial^2 T}{\partial X^2} + Q_2 = 0$$

En retranchant cette relation de l'équation précédente et en posant $\theta = T_1 - T_2$ il vient

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 \theta}{\partial X^2} + \eta\, \theta \qquad \text{(II-8)}$$

où nous avons admis que les pertes thermiques sont proportionnelles à θ. Les expériences dynamiques permettent donc de déterminer la diffusivité thermique κ et non pas Λ comme les méthodes statiques+.

Nous allons discuter plus précisément plusieurs méthodes thermiques car elles permettent l'emploi des échantillons de taille réduite et un contrôle optique de la qualité d'alignement.

II. 2.1. LENTILLE THERMIQUE.

Lorsqu'un faisceau lumineux traverse un milieu légèrement absorbant il provoque un échauffement local qui induit à son tour une modification de l'indice de réfraction :

$$\Delta n\,(r,t) = \frac{dn}{dT}\,\Delta T\,(r,t)$$

Si l'illumination n'est pas uniforme (faisceau laser à profil gaussien) le milieu se comporte comme une lentille divergente ($\frac{dn}{dT} < 0$ dans la plupart des fluides).

Pour déterminer la valeur de κ on procède habituellement de la manière suivante :

Sur le trajet du faisceau laser est placé un petit diaphragme permettant de collecter une partie de celui-ci. Lorsque la cellule de mesure est introduite entre la source laser et le diaphragme, l'échantillon s'échauffe progressivement et le faisceau se trouve dévié. Un photomultiplicateur enregistre la diminution de l'intensité I (t) derrière le diaphragme.

+ *Toutefois dans certains cas particuliers la mesure de Λ reste possible (références 17 et 27).*

L'ajustement de I(t) au moyen de son expression théorique[7] permet de déterminer un temps caractéristique t_c et d'en déduire κ. Si r_o est le rayon du faisceau incident :

$$\kappa = \frac{r_o^2}{8t_c}$$

Les résultats expérimentaux sont décevants :

Les mesures effectuées dans des liquides[8] sont en désaccord important avec les valeurs tabulées[9] :

NOM	C_p	ρ	$\Lambda \times 10^4$	κ	κref 4	$\frac{\Delta\kappa}{\kappa}$(%)
METHANOL	0,600	0,890	4,8	0,904	1.05	12
BENZENE	0,406	0,879	3,7	1,037	0.724	30
TOLUENE	0,399	0,867	3,8	1,099	0.882	20

Les mesures de Koren[10] dans la phase isotrope du MBBA sont supérieures de près de 60% aux valeurs déterminées par Villanove et al[6] : $\Lambda = 3.510^{-4}$ cal $(cm.sec°C)^{-1}$

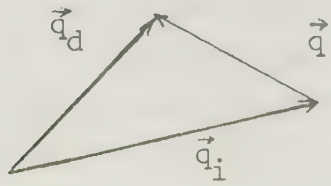
Les écarts sont donc très importants et il nous semble que la méthode est trop imprécise pour être retenue.

II. 2.2. HOLOGRAPHIE RAPIDE.

Au lieu d'enregistrer la dépendance temporelle de la lumière défléchie par la lentille thermique on peut mesurer directement, par méthode holographique, la variation de l'indice de réfraction en tout point de l'échantillon. Cette méthode a été très peu utilisée dans les cristaux liquides. Seuls Kuroda et al[11] ont mesuré la valeur de la diffusivité thermique dans la phase isotrope du MBBA. Au voisinage de la transition ils trouvent une valeur de Λ près de 6 fois plus faible que celle de Villanove sans qu'il soit possible de bien comprendre les raisons de cet écart.

II. 2.3. DIFFUSION SPONTANEE DE LA LUMIERE.

Les fluctuations de susceptibilité $\Delta\varepsilon\ (r,t)$ induites par l'agitation thermique provoquent la diffusion de la lumière laser incidente sur l'échantillon. Nous pouvons décomposer $\Delta\varepsilon\ (r,t)$ en une série de Fourier sur la base des ondes planes. La théorie montre que la diffusion dans la direction q_d est dûe aux modes propres dont le vecteur d'onde q satisfait à la relation.



$$\vec{q} = \left| \vec{q}_i - \vec{q}_d \right|$$

où $\vec{q}_i$ est le vecteur d'onde incidente.

L'analyse spectrale de la lumière diffusée met en évidence[12] l'existence d'une raie centrée sur la fréquence ω_o de la lumière incidente (diffusion Rayleigh) et de deux raies symètriques par rapport à ω_o centrées en $\omega = \omega_o + \bar{\omega}$ et $\omega_0 - \bar{\omega}$ (diffusion Brillouin).

Le glissement en fréquence de $\bar{\omega} = qv_s$ correspond à la diffusion de la lumière par des fluctuations adiabatiques de pression qui s'amortissent sous la forme des ondes ultrasonores de vitesse de phase v_s[13].

L'élargissement de la raie centrale est dû aux fluctuations de l'entropie qui s'amortissent d'une manière non propagative sous l'influence de la conductivité thermique. La largeur Γ de la raie à mi-hauteur est directement reliée à la diffusivité thermique κ par la relation[14]

$$\Gamma = \kappa q^2$$

Cependant la lumière diffusée par ces fluctuations d'entropie est totalement masquée, dans les mésophases, par celle dûe aux fluctuation du directeur[15].

II.2.4. DIFFUSION RAYLEIGH FORCEE.

Dans cette méthode on remplace les faibles fluctuations provoquées par l'agitation thermique par une fluctuation induite et spatialement périodique. L'amplitude de la modulation est choisie nettement supérieure à celle dûe à l'agitation thermique tout en restant suffisamment faible pour que le système reste près de l'équilibre. Par exemple une modulation de température d'amplitude ΔT 10^{-3}°K. ne perturbe pas le système d'une manière significative tout en restant 10^5 fois supérieure à celle qui est dûe aux fluctuations statistiques du milieu (Chap. III)

Puisque la température est modulée spatialement il apparait dans l'échantillon un réseau d'indice parfaitement défini. La lumière d'un laser d'analyse sera diffractée dans des directions qui dépendent du vecteur d'onde du réseau. Après la fin de la perturbation, l'intensité du premier ordre diffractée décroitra exponentiellement vers zéro si le processus étudié est purement relaxionel ou diffusif.

Eichler, Salje et Stahl[16] ont déterminé par cette méthode les valeurs des diffusivités thermiques de la glycérine et du methanol. L'écart avec les valeurs disponibles dans les tables est de 1,5 % pour la glycérine et près de 7 % pour le méthanol. Ce dernier résultat n'est pas trop dramatique puisque la valeur de la conductivité thermique de l'alcool varie de près de 10 % d'une table numérique à l'autre.

C'est cette méthode que nous avons choisi dans le reste de ce travail. En effet elle permet de mesurer avec précision la diffusivité thermique dans des milieux anisotropes. De plus elle nécessite de petits volumes d'échantillons, ce qui est précieux dans le cas des matériaux difficiles à aligner comme les smectiques. Nous allons y revenir plus en détail dans le chapitre suivant.

- REFERENCES -

(1) FOURIER : Traité de la chaleur, Paris (1822).

(2) J.A. FICHER et A.G. FREDERIKSON : Mol. Cryst. Liq. Cryst., 6, 255, (1969).

(3) J. PICOT et A.G. FREDERIKSON : Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 7, 84, (1968).

(4) E. DUBOIS-VIOLETTE : C.R.A.S., 21, B 275, 923 (1969).

(5) M. LONGLEY-COOK : Thèse Phd. Université d'Arizona 1972.

(6) R. VILANOVE, E. GUYON, C. MITESCU et P. PIERANSKI : Jr. de Physique, 35, 153, (1973).

(7) R.F. FILLER, P. LINDFELD et G. DEUTCHER : Rev. Sc. Inst., 46, 439, (1975).

(7) J.N. FOX et R.M. Mc MASTER : An. Jr. of Phys., 43, 1083 (1975).

(8) P. CALMETTES et C. LAJ : Jr. de Phys., 33, C1, 125, (1972).

(9) Voir par exemple : "Handbook of Chemistry and Physics" Chemical Rubber, Cleveland OHIO USA.

(10) G. KOREN : Phys. Rev., A 13, 1177, (1976).

(11) S. KURODA, M. KIMURA, K.KUBOTA : Mol. Cryst. Liq. Cryst., 33, 235, (1976).

(12) E.F. GROSS : Nature 126, 201, 400 et 603, (1930).

(13) L. BRILLOUIN : C.R.A.S. 158, 1331 (1914) et Ann. Phys. (PARIS) 17, 88, (1914).
Il existe un nombre important de livres consacrés au sujet, voir par exemple : B. CHU ;"Laser Light Scattering" Acad. Press. N.Y. (1974).

(14) L. LANDEAU et G. PLACZEK : Phys. Z. Sowjetunion 5, 172, (1934).

(15) LIQUID CRYSTAL ORSAY GROUP : Phys. Lett. 28A, 687, (1969).

(16) H. EICHLER, G. SALJE et M. STAHL : J. App. Phys. 44, 5383 (1973).

(17) J.K. HARROCKS et E.M.C. LAUGHIN : Proc. Roy. Soc. A 273, 259 (1963).

(18) I.F. GOLUBE : Tep. Energ. 10, 78, (1963).
Pour une introduction aux diverses méthodes dynamiques voir aussi :

(19) A.J. ANGSTRÖM : Ann. Phys. 64, 51B, (1861).

(20) B. ABELES et al : J. App. Phys. 31, 1585, (1960).

(21) R. EICHORN : Int. J. Heat Mass. Transfer Mc GRAW-HILL N.Y.

(22) Z. HARVALIK : Rev. Sc. Inst. 18, 815, (1947).

(23) A.F. CHUDINOWSKI : Sov. Phys. Sol. St. 2, 2610, (1961).

(24) D.A. WATT : Br. J. App. Phys. 17, 231, (1966).

(25) R.E. TAYLOR et al : App. Phys. Latt. 5, 212, (1964).
Et pour des méthodes mathématiques de la résolution des équations 7 et 8 :

(26) H.S. CARSLAW et J.C. JAGER : "Conduction Heat in Solids" OXFORD UNIV. PRESS. (1959).

(27) N. TSEDBERG : "Thermal Conductivity of Gases and Liquids" M.I.T. Press. Cambridge MASS. USA.

III

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Un vol d'oiseaux disparait dans l'espace.
Un seul nuage émigre, vagabond.
A me fixer sans qu'un de nous se lasse,
Il n'y a plus en face de moi que le Mont.

Li Po (701-726)

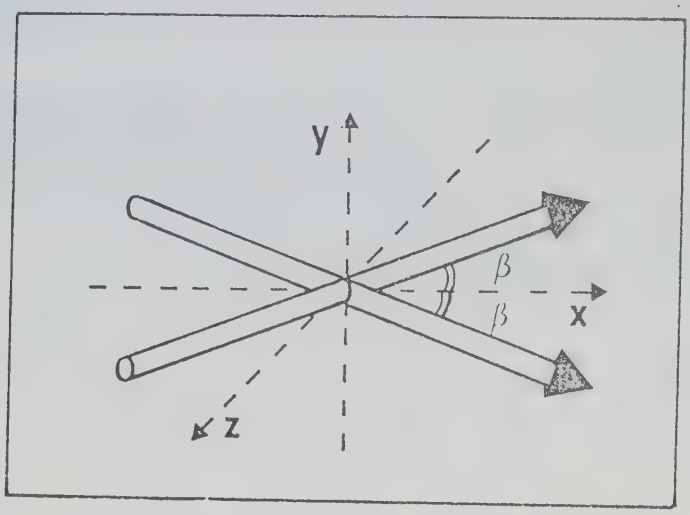


FIG. III - 1

I. METHODE DE DIFFUSION RAYLEIGH FORCEE.

Nous venons, dans le dernier paragraphe du chapitre précédent de présenter le principe de mesure des coefficients de transport par diffusion de lumière Rayleigh forcée.

Le montage expérimental comporte :

1) Le système d'excitation qui porte l'échantillon hors de son état d'équilibre.
2) L'échantillon.
3) Le système de détection qui permet de suivre l'évolution de la perturbation dans l'échantillon.
4) Le système d'acquisition et de traitement des données.

Nous allons commencer par définir les conditions à respecter pour un montage idéal puis nous passerons à la description du montage effectivement utilisé.

I.1. CONSIDERATIONS THEORIQUES.

I.1.1. SYSTEME D'EXCITATION.

Pour réaliser une perturbation spatialement périodique et d'amplitude contrôlée nous formons dans l'échantillon une figure d'interférences lumineuses. (Fig. III-1). Lorsque deux ondes planes monochromatiques issues d'un même laser s'intersectent sous un angle 2β , la figure d'interférences qui en résulte est composée de plans alternativement brillants et sombres, parallèles au plan bissecteur de l'angle 2β . La valeur de l'interfrange i est[+]

$$i = \frac{\lambda}{2 \sin \beta} \qquad \text{(III-1)}$$

+Voir annexe A eq. 6.

où λ est la longueur d'onde de la lumière incidente. La distribution spatiale d'intensité sera :

$$I = 2I_1 \ (1 + \cos qy) \qquad \text{(III-2)}$$

où $q = 2\pi / i = 4\pi \sin\beta / \lambda$ est le vecteur d'onde du réseau et I_1 l'intensité de l'onde de chacun des faisceaux incidents supposés identiques.

I_1 dépend généralement des coordonnées d'espace car :

- le faisceau a un profil gaussien défini par r_o, rayon pour lequel l'intensité est divisée par e,
- l'intensité du faisceau décroit exponentiellement dans le milieu de coefficient d'extinction α

Compte tenu de ces remarques :

$$I_1 = I_0 \exp(-\alpha x) \exp\left[-(y^2 + z^2) / r_0^2\right] \qquad \text{(III-3)}$$

I. 1.2. REPONSE DE L'ECHANTILLON.

Sous l'effet de l'excitation plusieurs réseaux, d'origine différente, peuvent apparaître dans l'échantillon. Ils ont tous cependant un comportement similaire (dans la limite des processus purement diffusifs) et nous ne discuterons ici que celui du réseau thermique.

La répartition et l'évolution de la température dans l'échantillon sera obtenue en résolvant l'équation de la diffusion de la chaleur (II.8) dans laquelle nous négligerons les pertes :

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \kappa \nabla^2 T = \left(\frac{\alpha}{\rho C}\right) I(xyz) \ . \ (1 + \cos qy) \qquad \text{(III-4)}$$

Cette équation se simplifie dans le cas expérimental que nous allons choisir :

$$\alpha^{-1} >> \quad \ell >> i$$

où ℓ est l'épaisseur de l'échantillon.

La première partie de l'inégalité nous assure que le flux de chaleur sera unidirectionnel ; la seconde, que les fuites thermiques, parallélement aux plans equiindice, seront négligeables.

Enfin, nous choisirons également $i << r_o$ de façon à pouvoir négliger les effets de la lentille thermique.

LA DYNAMIQUE DU RESEAU THERMIQUE.

Compte rendu des relations ci-dessous :

$$I(xyz) = I_o \quad \text{et} \quad \nabla^2 T = \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}$$

alors, l'équation (III-4) devient :

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = \frac{\alpha I_o}{\rho C} \cos qy \qquad \text{(III-5)}$$

Sa solution s'écrit :

$$\theta(t) = \frac{\alpha I_o}{\Lambda q^2} \left[1 - \exp(-t/\tau) \right] \qquad \text{(III-6)}$$

où on a posé $\tau = (\kappa q^2)^{-1}$ et $T = T_o + \theta(t) \cos qy$, avec la condition initiale :

$$\theta(o) = 0.$$

Lorsque l'excitation est interrompue après un temps t_p la résolution de l'équation (III-5) sans le second membre fournit la variation de θ (t) et donc celle du réseau thermique.

Avec l'origine de temps $t = t_p$:

$$\theta (t) = \theta (tp) \exp(-t/\tau) \qquad \text{(III-7)}$$

Le réseau thermique relaxe donc vers l'équilibre avec un temps caractéristique τ .

Deux cas extrêmes méritent d'être signalés :

1) Lorsque le régime stationnaire est atteint ($t_p >> \tau$) alors :

$$\theta_{(tp >> \tau)} \simeq \frac{\alpha I_o}{\Lambda q^2}$$

2) Lorque par contre $t_p << \tau$:

$$\theta_{(tp \ll \tau)} \simeq \frac{\alpha I_o t_p}{\rho C_p}$$

La conductivité thermique Λ et le produit ρC_p peuvent donc en principe être déterminés, à condition de connaitre α et I_o avec précision.

I. 1.3. SYSTEME DE DETECTION.

Le réseau thermique produit dans l'échantillon, module spatialement l'indice optique du milieu avec une amplitude

$$\Delta n = \frac{dn}{dT} \Delta T = \frac{dn}{dT} \theta (t) \qquad \text{(III-8)}$$

Le réseau de phase ainsi induit diffracte (c;f; A I p. 9) l'onde plane incidente, issue d'un laser auxiliaire d'observation. L'amplitude diffractée dans le premier ordre sera (c.f; A. I. 25)

$$a_1 = A \exp (i\phi_o) \cdot J_1 (\phi_1) \qquad \text{(III-9)}$$

où A = amplitude de l'onde incidente ; ϕ_o = le déphasage introduit par l'échantillon non perturbé, et

$$\phi_1 = \int_o^{\varepsilon} (2\pi / \lambda) \Delta n \, dx \qquad \text{(III-10)}$$

où ε est l'épaisseur de l'échantillon traversé.

Lorsque ϕ_1 est faible (fig. 4 de A. I) :

$$J_1 (\phi_1) \simeq \phi_1 \qquad \text{(III-11)}$$

L'amplitude a_1 devient alors directement proportionnelle au déphasage. Compte tenu des relations (III-8-10) et de l'expression de $\theta(t)$:

$$a_1 (t) \simeq \frac{dn}{dT} \cdot \frac{2\pi\varepsilon}{\lambda} \theta (t) \qquad \text{(III-12)}$$

L'amplitude de l'onde diffractée varie dans le temps comme $\theta(t)$. Elle décroit exponentiellement vers zéro avec le temps caractéristique de la relaxation du réseau thermique : τ .

I. 1.4. SYSTEME D'ACQUISITION ET DE TRAITEMENT DES DONNEES.

1.4.1. ANALYSE DE L'ONDE DIFFRACTEE.

A) CAS GENERAL

Le photomultiplicateur, utilisé pour la détection, est sensible à l'intensité de l'onde. L'analyse du signal doit donc tenir compte des degrés de cohérence entre les divers champs diffusés par l'échantillon.

Le degré de cohérence, μ_{ij} entre deux champs E_i et E_j a été défini dans l'annexe A. Il tient compte du fait qu'au niveau du détecteur le déphasage entre les deux ondes varie en chaque point de celui-ci. La valeur μ_{ij} dépend à la fois de la distance détecteur-échantillon et de leurs dimensions respectives ($-1 \leq \mu_{ij} \leq 1$).

Au niveau du photomultiplicateur désignons par

E_s le champ de l'onde diffractée par le réseau induit dans l'échantillon

E_B le champ de l'onde diffusée par l'échantillon en absence du réseau

E_R le champ de l'onde de référence éventuellement introduite par l'expérimentateur (cas de la détection hétérodyne).

Dans ces conditions le potentiel aux bornes de la résistance de charge du photomultiplicateur de gain G décrit :

$$U_{(t)} = G\left[E_R^2 + E_S^2 + E_B^2 + 2\left(\mu_{RS}E_RE_S + \mu_{SB}E_SE_B + \mu_{BR}E_BE_R\right)\right] \quad \text{(III-13)}$$

Lorsqu'on place devant le P.M. un diaphragme de rayon inférieur à celui de l'aire de cohérence (cf A eq. 33) l'ensemble des ondes incidentes sur le P.M. est en phase ($\mu_{ij} = 1$; $\forall$ i et j) et l'équation (III-13) devient :

$$U(t) = G\left(E_R + E_s + E_B\right)^2 \qquad \text{(III-14)}$$

B) CAS DES MESOPHASES.

Dans les échantillons étudiés : $E_B << E_S \simeq E_R$ +
Le signal E_R est d'origine un peu particulière : il provient de la diffraction par un deuxième réseau, superposé au réseau thermique et de durée de vie beaucoup plus longue. L'origine de ce réseau sera décrite au chapitre (VI).

Compte tenu de la relation (III-12), le potentiel aux bornes de la résistance de charge s'écrit :

$$U(t) = G\left[A_S \exp(-t/\tau) + A_R \exp(-t/\tau_m) + \mu E_B\right]^2 + (1-\mu)E_B \qquad \text{(III-15)}$$

où μ représente le degré de cohérence entre le bruit et les ondes provenant des deux réseaux. Pour ajustements on pourra poser : $\mu = \cos \xi$; $0 < \xi < \pi$

+*Ce cas diffère de la détection hétérodyne "classique" où* $E_R \gg E_S$.

1.4.2. SENSIBILITE DE LA METHODE. RAPPORT SIGNAL/BRUIT.

Soit une onde de puissance P arrivant sur une photocathode. Le nombre des photons incidents est $P\lambda /hc$, et le photocourant qui en résulte,

$$I_k = PQ\lambda e/hc$$

où Q représente le rendement quantique de la photocathode.

Si maintenant N_o représente le nombre moyen d'électrons émis en un temps t_e, le résultat de la statistique de Poisson permet d'écrire la déviation standard, σ, par rapport à N_o :

$$\sigma = \sqrt{N_o}$$

Puisque :

$$N_o = \frac{I_k \ t_e}{e}$$

La valeur moyenne du bruit provenant du signal sera :

$$I_D = \left(\frac{I_k \ t_e}{e} \right)^{1/2}$$

A) CAS GENERAL

Lorsque la détection a lieu sur une aire de cohérence, les amplitudes des ondes atteignant la photocathode s'additionnent.

- L'oscillateur local produit un photocourant d'intensité :

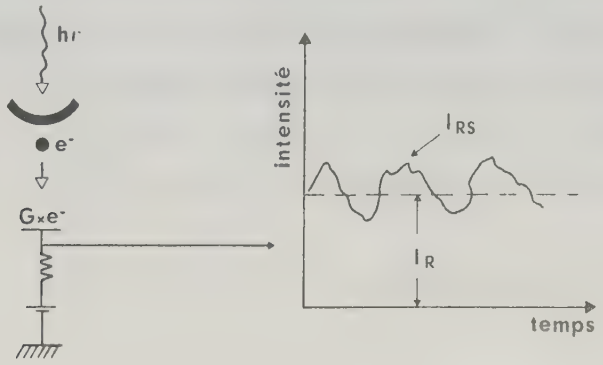
$$I_R = (eQP_R)/ h\nu$$

où $P_R \simeq E_R^2$

- Le signal produit un photocourant qui est dû au double produit de l'éq. (III-13)

$$I_{RS} = 2eQ\,(P_R P_S)^{1/2}/h\nu$$

- Le courant produit par le signal lui-même, $< E_S^2 >$ peut-être négligé devant les deux précédents puisque $E_R >> E_S$.
Le signal résultant est donc représenté par un courant I_{RS} qui oscille autour d'une valeur moyenne I_R :



Puisque $I_R >> I_S$ le bruit provient principalement de l'onde de référence :

$$\delta I_R = \left(\frac{QP_R t_e}{h\nu}\right)^{1/2}$$

et le rapport SIGNAL/BRUIT est simplement $I_R/\delta I_R$

B) CAS DE MESOPHASES.

Dans ce cas particulier les amplitudes des ondes de référence et du signal sont comparables.

- Le courant dû au signal sera

$$I_{RS} + I_S = \frac{eQ}{h\nu} \cdot \left(2\ E_R E_S + E_S^2\right)$$

Posons $E_R = u\ E_S$ et définissons le rendement du réseau par E_S/E_T ou E_R est l'amplitude de l'onde incidente sur le réseau formé dans l'échantillon. Dans ces conditions, et compte-tenu de ce qui précéde ; le rapport SIGNAL/BRUIT s'écrit :

$$R_{SB} = \frac{E_S}{E_R} \left(\frac{P_T\ Qt_e}{h\nu}\right) \left(\frac{2u+1}{u+1}\right)$$

où P_T est la puissance du laser de lecture.

Généralement : $P_T \simeq 10^{-3}$ watt, $Q \simeq 0.2, t_e \simeq 2, 510^{-6}$sec, $h\nu = 310^{-19}$. Pour $R_{SB} = 1$ et $u = 1$ ceci conduit à $E_S/E_T\ 310^{-2}$. Le dispositif est donc capable de détecter un signal d'intensité I_S telle que

$$I_S \simeq 910^{-6} I_T$$

Pour un échantillon de 200 µm d'épaisseur ceci correspond à une variation d'indice optique Δn (cf. III-10 et 12)

$$\Delta n \simeq 10^{-6}$$

Dans MBBA[1] $dn/dT \simeq 210^{-3}$. La variation de ΔT sera donc (cf.III-8)

$$\Delta T \simeq 510^{-2}\,°K$$

- Remarque 1 -

La sensibilité peut-être considérablement améliorée en accumulant sur un nombre p de passages. Dans ces conditions le signal I_{RS} dans le cas général, et $(I_{RS} + I_S)$ dans le cas des mésophases est simplement multiplié par p tandis que le bruit, δ I par $\sqrt{p}$. Après p passages le rapport signal/bruit $R_{SB}(p)$ sera :

$$R_{SB}(p) = \sqrt{p} \cdot R_{SB}(1)$$

- Remarque 2 -

Le rapport SIGNAL/BRUIT est directement proportionnel à te, temps d'échantillonnage. Pour augmenter R_{SB} on a donc intérêt à augmenter la durée de l'échantillonnage.

I. 2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL (fig. III-3)

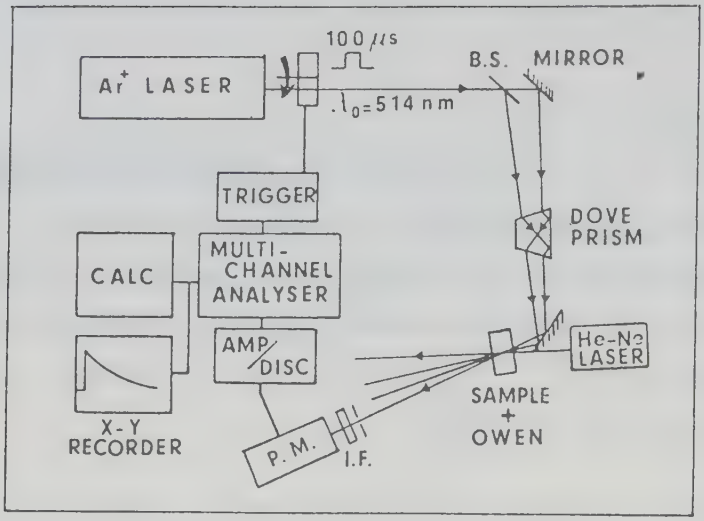
I. 2.1. LE LASER D'EXCITATION.

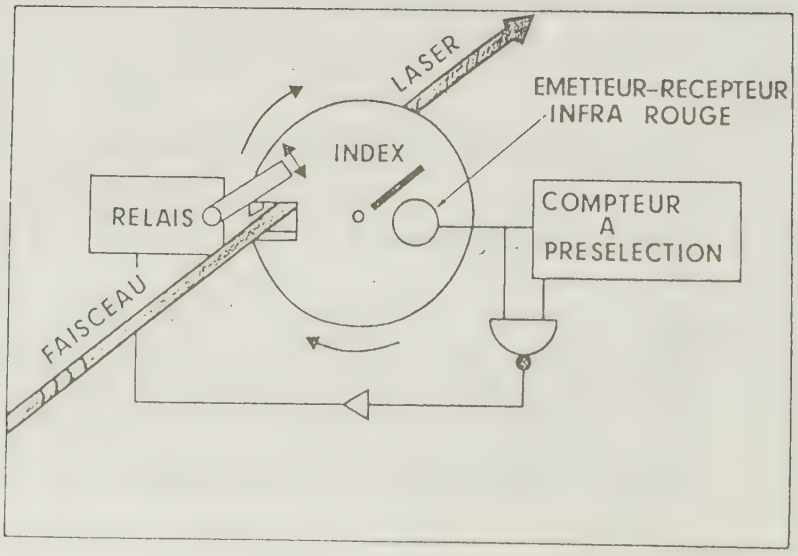
Le faisceau est émis par le laser[(a)] Ar^+, de longueur d'onde = 5145 A° et de puissance = 1.5 watt environ, en mode TEM_{oo}.

I. 2.2. LES IMPULSIONS LUMINEUSES.

Elles sont obtenues à l'aide d'un système mécanique à double base de temps (fig. III-4).

(a) Nous avons indiqué les fournisseurs à la fin des références car : "Les mobiles qui font agir le savant, l'artiste et l'industriel ne diffèrent guère. Et pourtant il arrive que le peuple croit que le savant et l'artiste ont travaillé pour lui ; il n'arrive jamais qu'il le pense d'un industriel. C'est pourquoi les premiers peuvent espérer la gloire tandis que le dernier ne peut compter que sur la publicité. A. DETOEUF.


100 µs
Ar+ LASER
B.S. MIRROR
λ_0=514 nm
TRIGGER
DOVE PRISM
CALC
MULTI-CHANNEL ANALYSER
AMP/DISC
He-Ne LASER
X-Y RECORDER
SAMPLE + OWEN
P.M.
I.F.


LASER
EMETTEUR-RECEPTEUR INFRA ROUGE
INDEX
RELAIS
COMPTEUR A PRESELECTION
FAISCEAU

A) Un disque à fentes entraîné par un moteur synchrone[b] permet de délivrer des impulsions laser de 100 µs toutes les 20 ms.

B) Un relais commandé par une chaîne de comptage optoélectronique[c] permet de diviser la fréquence de répétition de ces impulsions par un facteur N choisi à l'avance. Le temps de montée des impulsions laser est donné par le rapport du diamètre du faisceau laser sur la vitesse tangentielle du disque. Un système afocal permet de faire converger le faisceau dans le plan du disque et d'obtenir ainsi des temps de montée $\simeq$ 10 µs. Le prisme de Dove permet de tourner le système de franges autour de l'axe X.(Fig. III-1).

I. 2.3. LE FOUR.

Nous avons utilisé un four METTLER (FP5+FP21) à couvercle modifié afin de pouvoir y loger des échantillons d'épaisseur de 1 cm environ. Une isolation supplémentaire en téflon et mousse a été prévue pour diminuer des pertes thermiques. Ce four, monté sur une platine tournante, est équipé d'un déplacement X,Y, qui permet de choisir la zone de travail à l'intérieur de l'échantillon.

Nous avons estimé les gradients thermiques en observant sous microscope soit l'apparition du C.L. sur une des deux faces de l'échantillon soit le déplacement de la frontière cristal liquide-isotrope. Les gradients verticaux et horizontaux sont du même ordre : 0.4°C/cm ce qui correspond à une différence de température entre les deux faces de $5 10^{-2}$ °C pour nos échantillons de 200 µm.

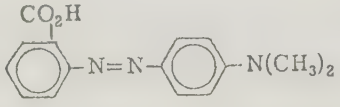
La température absolue est mesurée à l'aide d'un thermomètre à sonde de platine, (d), préalablement étalonné et placé au voisinage immédiat de l'échantillon.

I. 2.4. L'ECHANTILLON.

Il est constitué d'un film mince de cristal liquide introduit par capillarité entre deux lames en "float glass"(e) séparées par des cales de verre de 175 à 200 μ m d'épaisseur. La cellule est scellée à l'araldite rapide(f). Afin d'obtenir des mésophases bien orientées, les faces en contact avec le C.L. ont été préalablement recouvertes avec SiO évaporé sous incidence oblique. (voir paragraphe II de ce chapitre). Lorsqu'il est nécessaire d'appliquer un champ électrique les lames sont recouvertes préalablement de In_2O_3.(g) L'échantillon est rendu absorbant par adjonction d'un colorant.

I. 2.5. LE COLORANT.

Nous avons utilisé le rouge de méthyle (R.M.)(h) dont la structure



est voisine de celle de la plupart des cristaux liquides que nous avons étudié . Mélangé en faible proportion, $5\,10^{-4}$ en poids, à un C.L. tel que le M.B.B.A. il modifie sa teinte qui de jaune/vert devient rose, presque rouge. L'extremum de la bande d'absorption du mélange se produit pour λ = 4980A°. Nous avons donc choisi la raie λ_o = 5145 A° pour exciter le milieu. Dans ces conditions, le coefficient d'absorption du mélange,

$$\alpha(\lambda_o) = -\frac{1}{I} \cdot \frac{dI}{de} = 300\,\mu m^{-1}$$

est tel que 50% environ de l'énergie incidente est absorbée dans l'échantillon.

Une partie seulement de cette énergie est transmise instantanément aux molécules de C.L. permettant ainsi un échauffement local du solvant. L'autre permet aux molécules de rouge de méthyle de changer de conformation. Elles passent de l'état trans à l'état cis, thermiquement instable[2]. Le temps de vie de l'état excité , τ_R, dépend du solvant et nous l'avons évalué à l'aide d'un spectrophotomètre. La fig. III-5 montre la différence de spectre optique entre deux échantillons, irradié et non irradié . La variation de transmission optique est maximum à 5300 Å et décroit exponentiellement avec une constante de temps de retour "spontané" fig. III-6

$$\tau_{R\ (limite)} = 64 \text{ sec.}$$

Comme dans la plupart des procéssus photochimiques un retour assisté par excitation optique est également possible si l'on éclaire l'échantillon avec une raie laser à 6328 Å,. Dès que la puissance du laser rouge dépasse 710^{-5} watt/cm^2, le temps caractéristique du retour à l'état trans décroit avec la puissance lumineuse pour atteindre une valeur de 0,2 sec pour des excitations de 710^{-2} watt/cm^2. Dans nos expériences, lorsque les temps de diffusion mesurés étaient de cet ordre de grandeur, nous avons presque toujours utilisé des puissances inférieures à 710^{-5}-W/cm^2.

Nous avons également constaté une intéraction entre les molécules photoexcitées pour des puissances du laser d'excitation (λ_o = 5145A°) supérieures à 500 mW. Ceci se traduit expérimentalement par une variation anormale de l'intensité diffractée qui ne suit plus alors la décroissance exponentielle caractéristique des processus purement diffusifs. fig. III-7. Nous nous sommes toujours limités à des puissances incidentes inférieures à 200 mW.

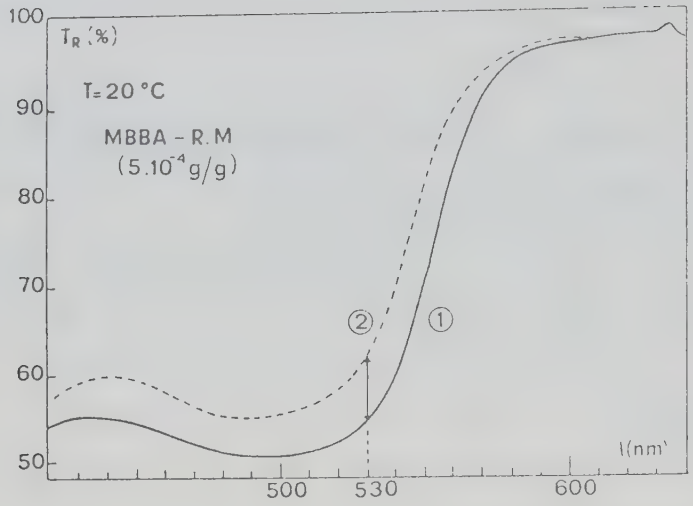
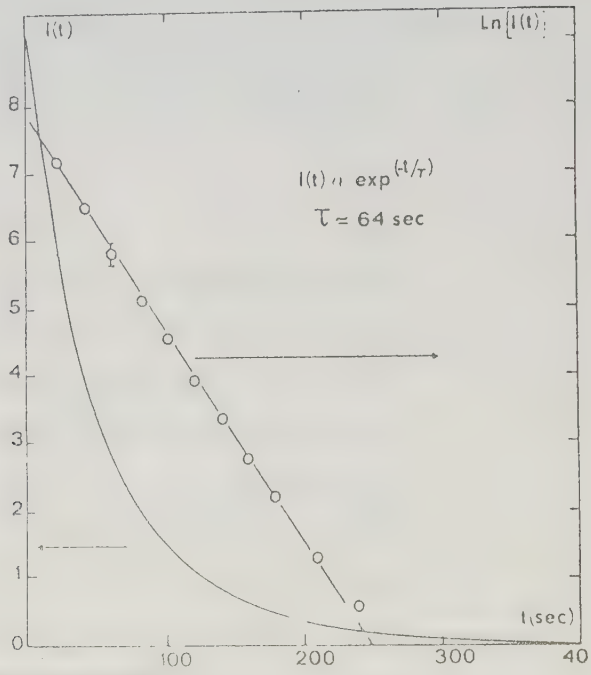


FIG. III-5



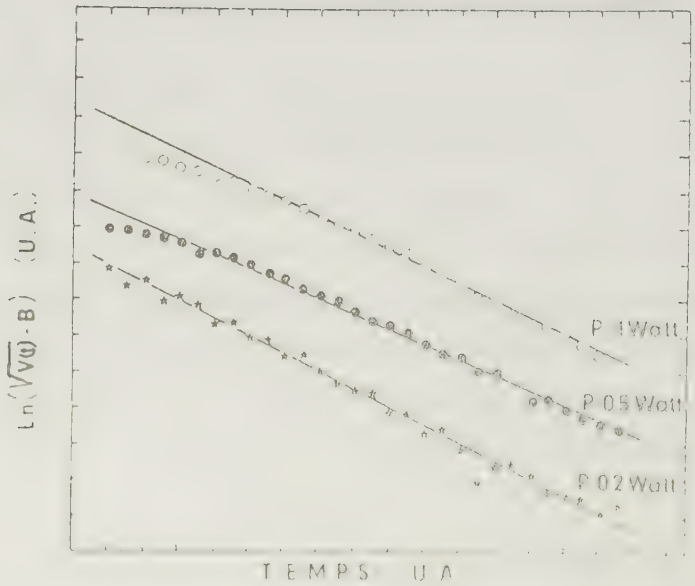


FIG. III-7

Pour étudier plus en détail l'intéraction entre les molécules photochromes et la radiation incidente il est souvent utile de fixer la molécule dans une matrice solide. Nous l'avons fait et le lecteur trouvera plus de détails dans l'annexe D.

I. 2.6. LA DETECTION OPTIQUE.

Le photomultiplicateur est un modèle RTC XP 2230B utilisé en comptage de photons sur une résistance de charge de 50Ω . La haute tension d'alimentation a été choisie égale à 2250 V pour optimiser le rapport SIGNAL/BRUIT. La largeur de chaque impulsion est inférieure à 5 ns. Le P.M. est placé à une distance de L = 1m environ de l'échantillon dans lequel le faisceau de lecture (λ_L = 6328A°) fait une tache de diamètre d= 3 mm. Dans ces conditions le rayon de la tache de cohérence sera [11]

$$r_o = \frac{\lambda L}{d} = 300\ \mu m.$$

Le diamètre du diaphragme placé devant le P.M. est de 100 µm ; les champs électriques des ondes incidentes sur la photocathode sont donc en phase.

I. 2.7. LA CHAINE DE MESURE.

Les impulsions du P.M. sont amplifiées à l'aide d'un amplidiscriminateur rapide. Les impulsions de sortie sont envoyées dans un multicanal[(i)] utilisé en mode multiéchelle. La variation temporelle de l'intensité diffractée est généralement échantillonnée sur 500 canaux dont le temps d'échantillonnage est ajusté en fonction de la constante de temps de décroissance du signal. La largeur minimum d'un canal est de 33 µ s (16 µ s utilisables).

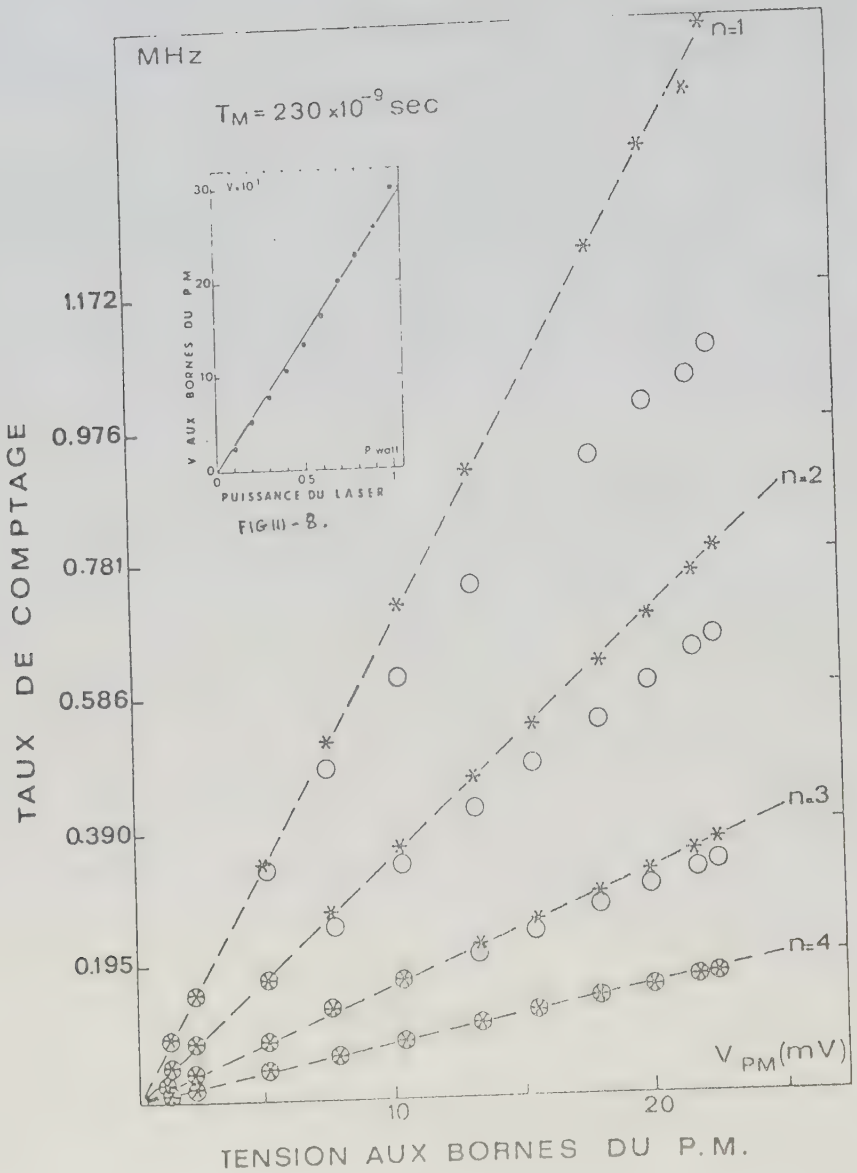

MHz
$T_M = 230 \times 10^{-9}$ sec
n=1
n=2
n=3
n=4
1.172
0.976
0.781
0.586
0.390
0.195
TAUX DE COMPTAGE
V_{PM}(mV)
10
20
TENSION AUX BORNES DU P.M.
V AUX BORNES DU P.M
PUISSANCE DU LASER
P watt
FIG III - B.

FIG. III-9

Le taux de comptage maximum est de 176 kHz. Au-delà le multicanal reste utilisable, mais des corrections de linéarité deviennent nécessaires[3] :

1) Lorsque chaque événement rend le système inopérant pendant un temps τ seulement (système non paralysable) le taux de comptage vrai, V, est relié au taux de comptage apparent ,A, par la relation :

$$A = V/ (1 + \tau V) \qquad \text{(III-16)}$$

2) Lorsqu'une impulsion qui arrive pendant le temps τ augmente le temps mort du système d'une même quantité (τ), alors

$$A = V\exp (- \tau V) \qquad \text{(III-17)}$$

et le système est dit paralysable.

Dans notre cas, $\tau V \ll 1$, les deux formules sont équivalentes. Le temps mort de la chaine de mesure a été déterminé par une méthode analogue à celle de la réf.(3). Nous avons trouvé :

$$\tau = 229\ 10^{-9} \text{ sec}$$

Après avoir vérifié, à l'aide d'un voltmètre numérique de constante de temps 10^{-4}s, que la tension moyenne, U_{PM} aux bornes du P.M. reste proportionnelle au flux lumineux tant que $U_{PM} < 25$ mV ; (fig. III-8) nous avons tracé le taux de comptage ,A, en fonction de U_{PM} (fig. III-9).

Pour une même valeur de la tension, le nombre d'impulsions délivrées par l'ampli-discri peut-être divisé par 2^n ($1 \leqslant n \leqslant 4$). En diminuant n nous augmentons donc le taux d'impulsions envoyées sur le multicanal. La figure montre qu'en effectuant la correction du taux de comptage, la linéarité est conservée pour des taux supérieurs à 1MHz. (Fig. III-9).

I. 2.8. ANALYSE DES RESULTATS.

Les données expérimentales constituent un ensemble de valeurs $\{Y_{(n)}\}$ correspondant au nombre d'impulsions enregistrées dans l'ensemble des canaux (n) ; n=1,2,..N. Dans ces conditions l'équation III-15 devient ($\mu = 1$) :

$$Y^{(t)}_{(n)} = \left[P_1 \exp(-nP_2) + P_3 \exp(-nP_4) + P_5\right]^2 \qquad \text{(III-18)}$$

P_2 et P_4 sont reliés aux temps caractéristiques τ et τ_R par la relation $\tau_i = t_M/P_i$ (i = 2 ou 4) où t_M est la durée d'un canal, P_5, correspond au bruit de fond et peut être mesuré indépendamment. Les quatre paramètres restants, P_i ($i < 5$) seront calculés à l'aide d'un ajustement des moindres carrés appliqué à une fonction quelconque[4]. La qualité d'ajustement est estimée à l'aide de la fonction :

$$\chi^2\{P_i\} = \left[\sum_n^N (Y_{(n)} - Y^t_{(n)})^2 \, \sigma^{-2}_{(n)}\right] \Big/ \left[N - i\right]$$

où $Y^t_{(n)}$ est la valeur théorique et $\sigma_{(n)} = \sqrt{Y_{(n)}}$ représente l'incertitude sur $Y_{(n)}$. χ^2 est une fonction continue des paramètres P_i.

Les valeurs optimales de ces paramètres sont obtenues par minimisation de χ^2 :

$$\frac{\partial}{\partial P_i}\left[\Sigma \quad (Y_{(n)} - Y^t_{(n)}) \cdot \sigma_n^{-2}\right] = 0$$

Pour détecter d'éventuelles erreurs systématiques nous avons également calculé la fonction de qualité :

$$Q = 1 - \frac{\Sigma\, \varepsilon_{(n)}\ \varepsilon_{(n-1)}}{\Sigma\, \varepsilon^2(n)}$$

où $\varepsilon(n) = Y_{(n)} - Y^t_{(n)}$.

POUR CONCLURE CE PARAGRAPHE, rappelons et précisons quelques grandeurs :

A) LASER DE PUISSANCE (Ar^+)

1) Longueur d'onde ..... $\lambda_0 = 5145$ Å
2) Puissance disponible ..... $P'_T = 1.5$ Watt
3) Puissance utilisée ..... $P'_u = 0.1$ Watt
(en 80 µ s ∿ 8µJ)
4) Diamètre de la tache d'interférence.... $\emptyset_{max} = 5$ mm.

B) LASER DE LECTURE (He-Ne)

1) Longueur d'onde ..... $\lambda_L = 6328$ Å
2) Puissance disponible ..... $P_T = 5 10^{-3}$ Watt
3) Puissance utilisée ..... $P_u = 5 10^{-7}$ Watt
4) Diamètre du faisceau ..... $\emptyset = 2.5$ à 3mm.

C) ECHANTILLON

1) Epaisseur ..... $\varepsilon = 200$ µm.
2) Surface ..... $S = 1.5 \times 2 cm^2$
3) Coef. d'absorption (rouge de méthyle) ..... $\alpha = 300 \mu m^{-1}$
(50% d'énergie est absorbée)
4) Amplitude de la perturbation+ ..... $\Delta\theta = 2 10^{-2} °K$;
$\Delta n = 4 10^{-5}$ pour MBBA à 22°C
5) Amplitude des perturbations statistiques(5) ..... $\langle \Delta T^2 \rangle = \frac{KT}{\rho C_p V} = 10^{-9} °K$

+ *Ces valeurs sont nettement supérieures au seuil de la sensibilité de l'expérience, voir I.1.4.B.*

$\Delta\theta$ et $\langle \Delta T^2 \rangle^{1/2}$, La comparaison entre ces deux chiffres, montre immédiatement l'énorme avantage de la diffusion Rayleigh forcée.

II. ORIENTATION DES MESOPHASES.

Toute notre étude suppose la possibilité de travailler sur des échantillons orientés des cristaux liquides. Le monodomaine obtenu doit être exempt des défauts sur une surface égale au moins à celle de la tache laser à l'intérieur de l'échantillon. Nous avons donc étudié en détail les conditions d'alignement des mésophases.

On distingue deux grandes méthodes d'alignement : Physico-chimique d'une part, et Mécano-élastiques[+] d'autre part.

II. 1. METHODES PHYSICO-CHIMIQUES.

Elles ont été utilisées très tôt de façon empirique pour obtenir l'alignement homéotrope dans lequel les molécules restent perpendiculaires au substrat. Ce n'est que récemment que Guyon, Ter-Minassian-Saraga et Proust[6] ont montré qu'il était possible d'obtenir les deux configurations, planaires et homéotropes à partir d'une monocouche de surfactant (HTAB) déposé sur le substrat. L'orientation en volume du cristal liquide dépend du type de phase choisie pour la monocouche. D'autres surfactants ont été proposés depuis, en particulier les silanes que l'on peut polymériser après dépôt pour obtenir des couches très stables.

+ *Nous ne parlerons pas ici des actions des champs $\vec{E}, \vec{H}$, de température ou des vitesses. Le lecteur se reportera à la réf. 9 pour leur description détaillée.*

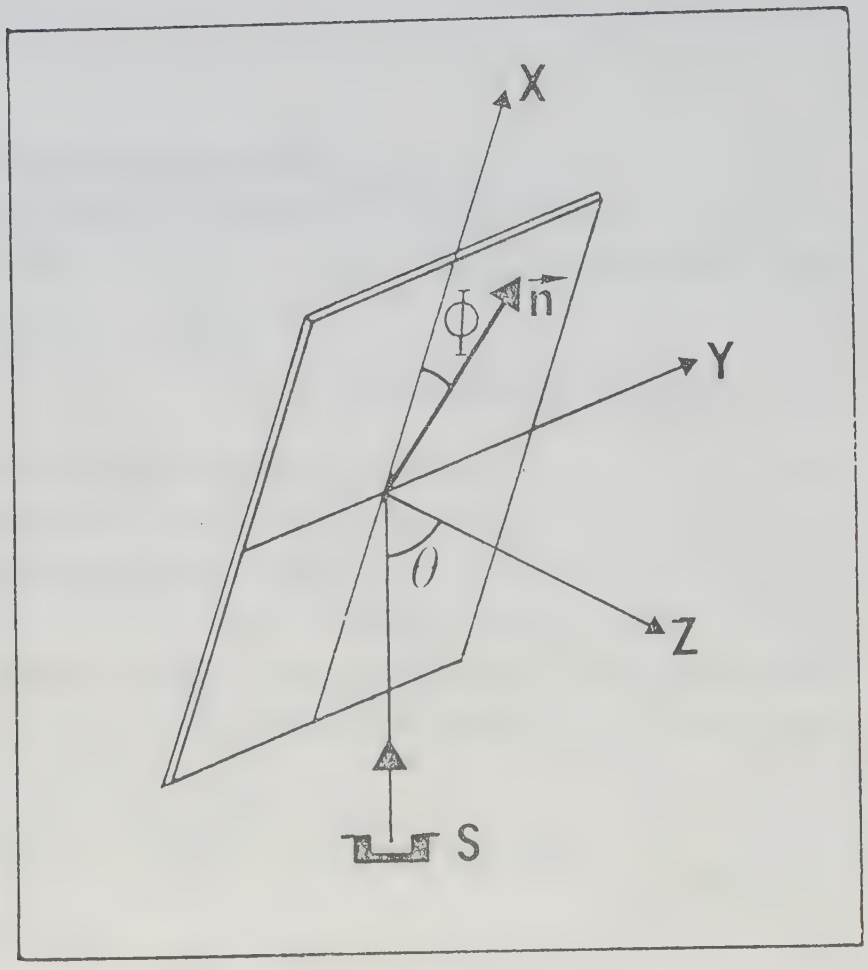


FIG. III-10

II. 2. METHODES ELASTIQUES.

La méthode de polissage d'un substrat parallèlement à une direction donnée mise au point par Zoher[7] et développée par Chatelain[8] permet d'obtenir l'orientation planaire de certaines phases nématiques. Toutefois la méthode est très artisanale et ne donne pas toujours des résultats reproductibles.

Janning[10] a le premier utilisé une évaporation de SiO sous incidence oblique pour aligner les phases nématiques ; Guyon et al.[11] ont montré ensuite que suivant l'angle d'évaporation différents types d'alignement pouvaient être obtenus. Sous sa direction nous avons[12,13] :

1) Généralisé les premiers résultats à un nombre important de phases nématiques.

2) Mis au point une méthode reproductible permettant d'obtenir des monodomaines smectiques parfaitement orientés.

II.2.1. STRUCTURE DES FILMS.

Les observations au microscope électronique[14] montrent que la structure du film évaporé dépend fortement de l'angle d'évaporation avec la normale au substrat (fig. III-10) pour :

- $\theta > 80°$, on observe des grains parallèles à l'axe d'évaporation X.
- $50° \leqslant \theta \leqslant 80°$ l'effet dominant est l'auto-ombrage[15] des grains. Ce phénomène interdit la formation des chaines et des vallées parallèles à la direction X. Les grains sont statistiquement déposés parallèlement à Y.
- $\theta < 50°$ Les couches deviennnent homogènes.

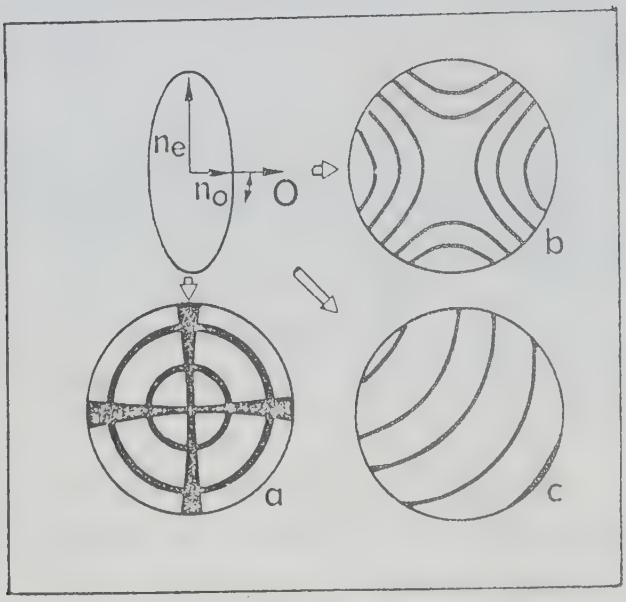


FIG. III-11

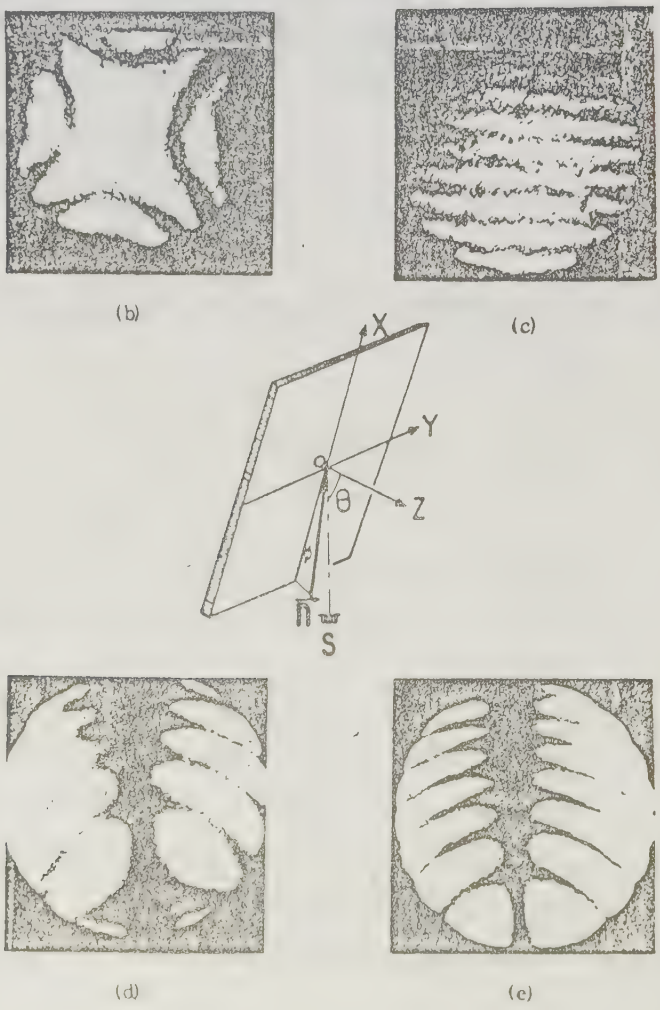


FIG.12 (a) Geometry: θ is the angle between the direction of evaporation, S is the evaporation source, n is the director (case $\theta > 75°$). Conoscopic figures of uniaxial mesophases of BBOA obtained on evaporated plates. (b) $\theta \sim 60°$ planar orientation. (c) $\theta \sim 77°$ tilted smectic phase. (d) Plates coated with CTAB solution; nematic phase. (e) Plates coated with CTAB solution; smectic phase.

La rugosité de la surface a été étudiée par l'oxydation anodique[16] qui mesure le nombre total des charges électriques utilisées pour atteindre un taux d'oxydation donné. La surface effective de la couche $S_E(\theta)$ est égale à S_o pour $\theta \leq 45°$ et à 1,75 S_o pour $45 \leq \theta \leq 80$ où S_o est la surface initiale avant dépôt.

On retrouve des valeurs identiques par la méthode des isothermes d'absorption des molécules radioactives.[17]

L'épaisseur d et ses variations δd ont été déduites à partir des réflexions spéculaires et la largeur des pics en diffraction X (incidence rasante)[18]. Pour $\theta \simeq 75°$, $d \simeq 200$ A et $\delta d \simeq 100$ Å.

II.2.2. ORIENTATION DES PHASES NEMATIQUES.

Au microscope polarisant, l'observation des échantillons en lumière parallèle permet de vérifier leur homogénéité tandis que l'observation en lumière convergente permet de déterminer l'orientation de leur axe optique par rapport aux lames. (fig. III-11).

Pour

- $\theta > 80°$ Les molécules s'alignent dans le plan d'incidence suivant un angle 20 à 30° avec le plan des lames. (fig.III-12)
- $45 < \theta < 75°$ Le nématique s'aligne perpendiculairement au plan d'incidence (parallèle à Y) avec un angle $\emptyset = 0$ (alignement planaire).
- $\theta < 45°$ Le nématique n'est plus aligné uniformément.

Toutefois, le directeur $\vec{n}$ reste parallèle au plan des lames (planaire dégénérée comme le montrent des mesures diélectriques[11].

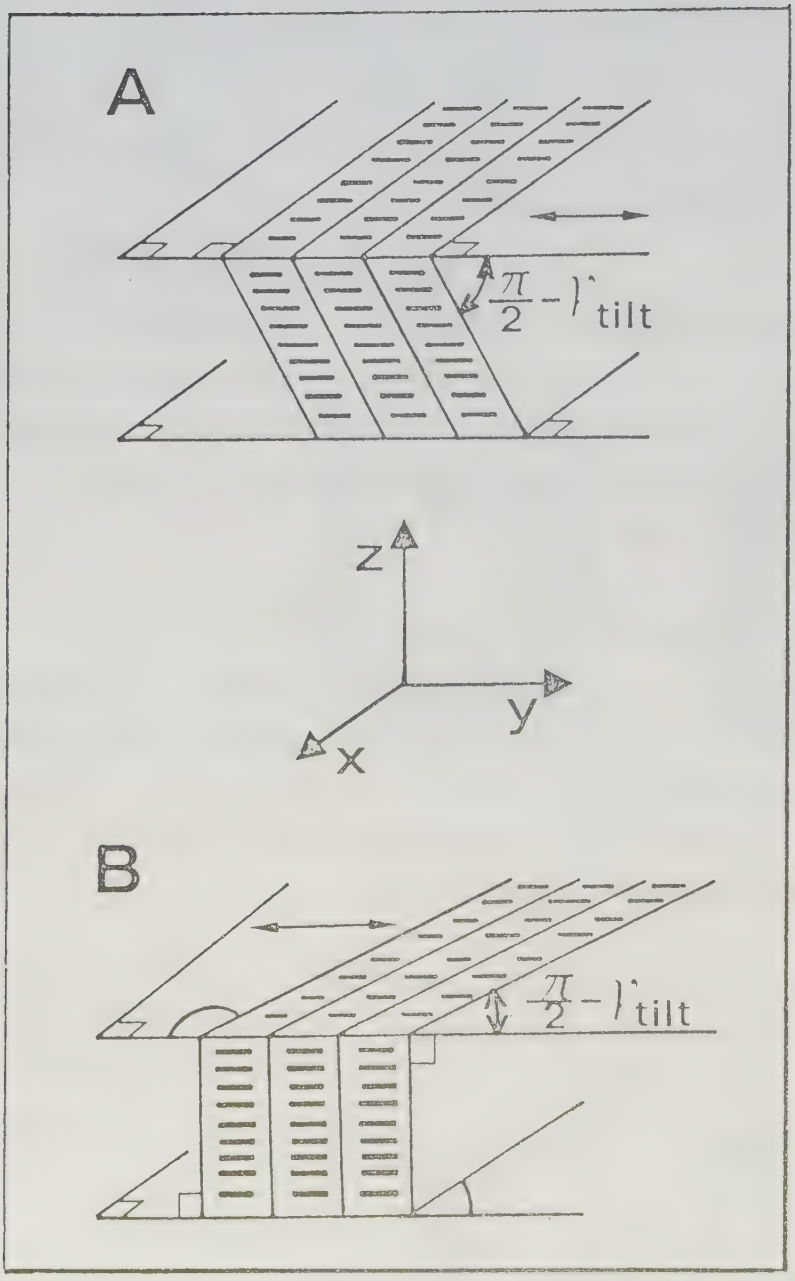


FIG. III-13

III.2.3. ORIENTATION DES PHASES SMECTIQUES.

Les techniques de mesure sont les mêmes que pour les phases nématiques. Nous nous sommes limités à l'étude des phases smectiques du type S_A , S_B et S_C:

- $\theta > 75°$. Pour toutes les phases smectiques, on retrouve l'orientation observée pour les cas nématiques lorsque $\theta > 80°$. La taille maximum des monodomaines est de 1 à 2 cm^2 en phase S_A et S_B mais de quelques mm^2 seulement en phase S_C.
- $50° \leq \theta \leq 75°$. Dans les phases S_A et S_B les molécules s'orientent perpendiculairement au plan d'évaporation et parallélement au substrat. On observe la présence de quelques traces de coniques focales en phase S_A et S_C mais pas en S_B. Ces coniques sont représentées par des ellipses dont l'un des foyers est rejeté à l'infini.

En phase S_C deux orientations différentes sont observées[19]:

- Les domaines du type A où les plans smectiques font un certain angle avec la normale aux lames, fig. III-13. Leur intersection avec le plan X O Y se fait suivant des droites perpendiculaires à la direction d'orientation.

- Les domaines du type B où les plans sont parallèles à O Z et coupent le plan X O Y suivant des droites qui font un angle $(\pi/2) - \gamma_{tilt}$ avec O Y où γ_{tilt} est l'angle moyen des molécules dans les plans.

II.2.4. REPRODUCTIBILITE ET VIEILLISSEMENT.

La reproductibilité est voisine de 100%. Les phases nématiques peuvent être cyclées une centaine de fois en température entre 200 et 250°C sans que la qualité d'alignement soit altérée. La qualité d'ancrage est conservée sur des périodes supérieures à 2 ans.

Les phases smectiques sont, elles, très sensibles aux cycles thermiques. Les traces des coniques focales réapparaissent à chaque cycle et comme rien ne s'oppose à l'apparition de nouvelles, la qualité de l'échantillon se dégrade peu à peu.

II. 3. MECANISMES D'ANCRAGE. CALCUL DES ENERGIES.

II.3.1. MECANISMES PHYSICO-CHIMIQUES.

Plusieurs auteurs ont essayé d'interpréter les faits expérimentaux. La théorie de CREAGH et KMETZ[20] aboutit à des prévisions en contradiction avec les résultats expérimentaux (21). PROUST et TER-MINASSIAN-SARRAGA[17] en tenant compte des contributions stériques, dipolaires et dispersives, proposent un modèle qui aboutit aux conclusions suivantes :

En présence d'une faible concentration du film monomoléculaire déposé sur le substrat, le champ électrique local, dû à la présence des charges résiduelles oriente les molécules de MBBA ($\varepsilon_a = \varepsilon_{//} - \varepsilon_{\perp} < 0$) parallèlement aux lames.

Lorsque la concentration des molécules déposées augmente, la contribution dipolaire diminue. Les auteurs admettent que pour des concentrations importantes, seule la contribution dispersive persiste. Les molécules du MBBA s'orientent comme celles du surfactant : perpendiculairement aux lames.

II.3.2. MECANISMES ELASTIQUES.

A) NEMATIQUES. L'énergie d'un nématique déposée sur une surface dont le profil est :

$$z = A \cos qy$$

sera minimale lorsque $\vec{n}$ sera parallèle à l'axe Ox. En admettant que localement $\vec{n}$ reste parallèle à la surface on montre [22] que la distribution angulaire de $\vec{n}$ sera donnée par l'équation de Laplace :

$$K \nabla^2 \Psi = 0$$

où Ψ est l'angle que fait $\vec{n}$ avec la direction Y et K une valeur moyenne de la constante élastique. ($K = \frac{1}{3} \cdot \sum_{1}^{3} K_i$)

La différence d'énergie entre l'orientation OY et celle où $\vec{n}$ est parallèle à X est :

$$W_L = \frac{K A q^3}{4} \qquad \text{(III-19)}$$

Cette énergie peut être estimée à partir de la largeur des lignes de disclinaisons accrochées à la fois sur les deux lames. Elles apparaissent dans des échantillons planaires lorsque ceux-ci sont refroidis d'une manière brusque à partir de leur phase isotrope.

Si e est l'épaisseur du nématique et l la largeur de la ligne observée[33] :

$$W_L = \pi^2 Ke / 2l^2$$

A partir de la largeur de telles lignes nous avons, au moyen de la relation ci-dessus, estimé la valeur de W_L :

$$W_L \simeq 1 \text{ erg/cm}^2$$

Cette valeur est en excellent accord avec celle qui peut être calculée au moyen de III-19 (pour un angle d'évaporation = 60° ; $A \simeq 100$ Å et $2\pi/q = i \simeq 200$ à 400 Å ; on prendra également $K \simeq 5 10^{-7}$ erg.cm^{-1}).

B) LES PHASES SMECTIQUES: Il n'existe pas, à notre connaissance, de calcul exact d'énergie d'ancrage. Durand[24] a montré que les distorsions d'alignement induites par des défauts en surface s'atténuent sur une distance $l \sim q^{-1} (aq)^{-1}$ (où a est une dimension atomique), soit sur des distances beaucoup plus grandes que celles de la phase nématique pour laquelle $l \sim q^{-1}$. Ceci explique pourquoi la condition de la planeïte des substrats (absence des défauts ponctuels) est si critique dans le cas des mésophases smectiques. Les lames polies au feu ou en verre flotté sont préférables aux surfaces polies optiquement puisque sur ces dernieres la densité des défauts peut rester importante même si leur amplitude devient négligeable.

II. 4. POUR CONCLURE CE PARAGRAPHE :

Les techniques que nous venons de décrire permettent donc d'obtenir les trois orientations suivantes :

1) HOMEOTROPE - ($\emptyset = 90°$) : grâce au dépot d'un film monomoléculaire.

2) PLANAIRE ($\emptyset = 0$) : grâce à une évaporation en incidence oblique $45° < \theta < 75°$

3) INTERMEDIAIRE ($20° < \emptyset < 30°$) : grâce à une évaporation en incidence ($80° < \theta$).

Signalons toutefois qu'il existe actuellement d'autres techniques permettant d'obtenir un éventail des valeurs de $\emptyset$ encore plus large : La technique de monocouches sur substrat évaporé[12] pour des angles $70° < \emptyset < 90°$ et technique de double évaporation croisée pour des angles $0° < \emptyset < 25°$.[25]

REFERENCES III

1) D. BARBERO : R. MALVANO et M. OMNI : Mol. Cryst. Liq. Cryst. 39 ; 69 ; (1977) voir aussi M. BRUNET-GERMAIN C.R.A.S. 271, 1075, (1970).

2) A.R. LAMOLA et N.J. TURRO : "SPECTROSCOPY IN THE SCIENCE OF PHOTOBIOLOGY p.27. Plenum Press N.Y.

3) R.L. KLOBUCHAR J.J. AHUMADA; J.V. MICHAEL et P.J. KAROL : Rev. Sci. Inst. 45, 1073 (1974).

4) P.R. BEVINGTON : "DATA REDUCTION AND ERROR ANALYSIS FOR THE PHYSICAL SCIENCES" Mc. Graw-Hill - N.Y. p.235.

5) Voir par ex : L. LANDAU et L. LIFCHITZ : "Physique statistique" éditions MIR Moscou 1967.

6) J.E. PROUST. L. TER.MINASSIAN-SARAGA et E. GUYON : Sol. St. Comm. 11, 1227 (1972).

7) H. ZOHER et G.K. COOPER : Z. Phys. Chem. 132; 295(1928)

8) P. CHATELAIN : Bull. Soc. Min. 66 ; 105 ; (1934).

9) P.J. de Gennes "The Physics of Liquid Crystals" CLARENDON PRESS Oxford.

10) J.J. JANNING : App. Phys. Lett. 21 ; 173 ; (1972).

11) E. GUYON, P. PIERANSKI ; M. BOIX : Lett. App. Eng. Sci 1 ; 19 (1973).

12) W. URBACH ; M. BOIX et E. GUYON : App. Phys. Lett. 25, 479 (1974).

13) E. GUYON et W. URBACH : "Non Emissive Electrooptics Displays" Plenum Press (1976).

14) Mms LEGER et LOTIN : Communication Privée. Voir aussi : J.M. Pollack, W.E. HASS et J.E. ADAMS : Jr. of App. Phys. 48 ; 831 ; (1977).

15) D.O. SMITH, M.S. COHEN et G.P. WEISS : Jr. of App. Phys. 31, 1755 (1960).

16) M. CLAVILLIER : Communication privée.

17) J.E. PROUST et L. TER-MINASSIAN-SARAGA : J. Phys.36 C-77 (1975).

18) CROCE et NEVOT : J. Appl. Cryst. 7, 125, (1974).

19) M. LEFEVRE, J. MARTIGNAND, G. DURAND et M. VEYASSIE : CRAS B 273 403 (1971).

20) L.T. CREAGH et AR. KMETZ : Mol. Cryst. Liq. Cryst. 24, 59, (1973).

21) D. MEYERHOFER : App Phys. Lett. 29, 891 (1976) voir également (11).

22) U.W. WOLF, W.F. GREUBEL et H.H. KRUGER : Mol. Cryst. Liq. Cryst. 23, 187, 1973 voir aussi D.W. BERREMAN : Phys. Rev. Lett. 28, 1683 (1972) et Mol. Cryst. liq. Cryst. 23, 215, 1973. ainsi que la ref. 9 P.76.

23) A. RAPINI et M. PAPOULAR J. Phys. 80, C.I 197 (1969) ; C. WILLIAMS et M. KLEMAN : Phil. Mag. 28, 725 (1973).

24) G. DURAND : C.R.A.S. 275B, 629 (1972).

25) G. MAYERHOFER : App. Phys. Lett 29, 891 1976
voir aussi :
J.M. POLLACK, W.E. HAAS et J.E. ADAMS : Jr. Of app. Phys. 48, 831 (1977).
G.D. DIXON, T.P. BRODY et W.A. HESTER : App Phys Lett 24, 47 (1974).

a) SPECTRA PHYSICS 165

b) MOTEUR : "POLICO" 45 W.

c) DIODE EMETRICE-RECEPTRICE TRAVAILLANT DANS I.R.

d) COMPTOIR LYON-ALEMAND-LOUYOT. SONDE TYPE DMM étalonnée 3 points.

e) Echantillon fournis gracieusement par ST GOBAIN

f) SODIEMA.

g) PROTIS.

h) OSI

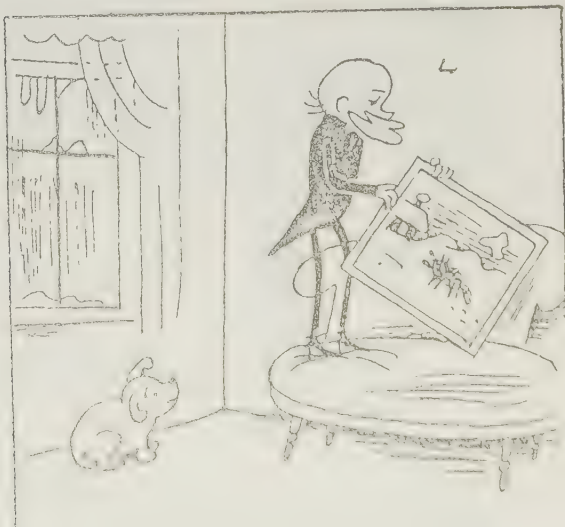
i) BM 25 INTERTECHNIQUE Mis à la réforme par le C.E.A.. Nous remercions MM. Ober et Farnoux d'avoir fait le nécessaire pour que le multicanal puisse "atterrir" dans notre laboratoire.

j) Cary 219 de chez Varian.

IV

TRANSPORT DE LA CHALEUR

(etude experimentale)



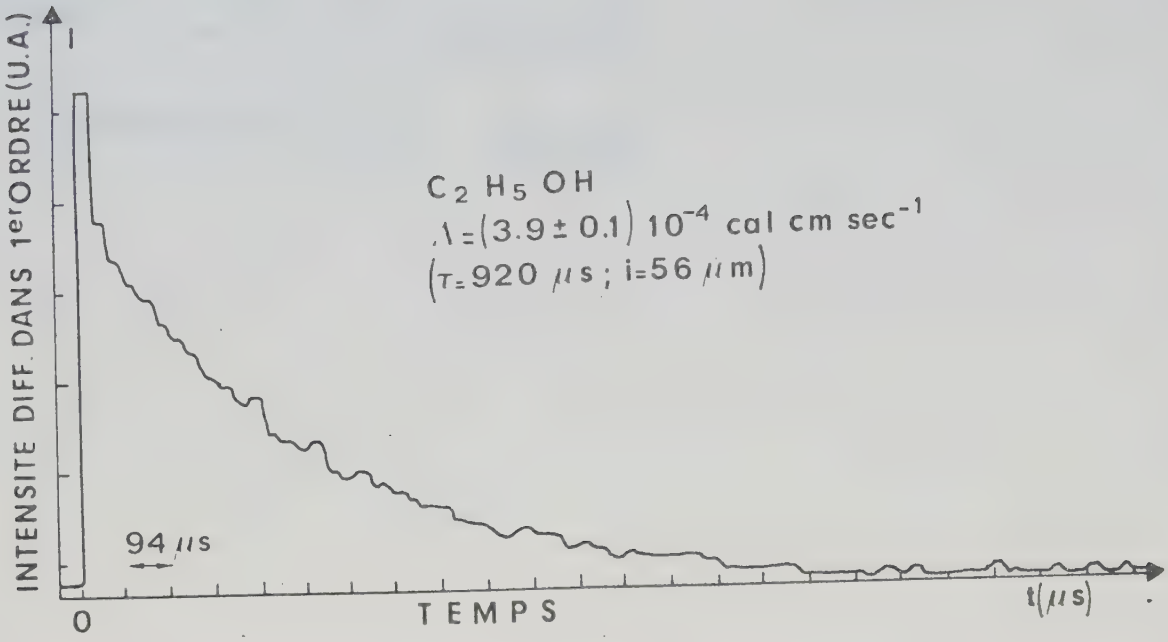

INTENSITE DIFF. DANS 1er ORDRE (U.A.)
I
C2 H5 OH
Λ = (3.9 ± 0.1) 10-4 cal cm sec-1
(τ = 920 μs ; i = 56 μm)
94 μs
0
TEMPS
t(μs)

FIG: IV-1

LENGREN

Nous avons déjà signalé dans l'introduction de ce travail que les seules mesures de Λ disponibles dans la littérature concernent les phases nématiques.

Ce travail tente de présenter une étude systématique de la conductivité thermique dans différentes mésophases et de discuter l'origine de son caractère anisotrope.

- La première partie est consacrée à deux expériences préliminaires dans l'éthanol et le MBBA.

- La deuxième partie est consacrée à l'étude de plusieurs composés présentant à la fois des mésophases nématiques et smectiques. L'influence de l'anisotropie géométrique des molécules sur la conductivité thermique a été étudiée soit en augmentant la longueur des chaines carbonnées pour un même motif central, soit en modifiant la longueur de ce dernier pour une même longueur de chaine.

I . EXPERIENCES PRELIMINAIRES.

I.1. ETHANOL.

La valeur de la diffusivité thermique κ dans l'éthanol a été mesurée suivant le principe décrit au Chapitre III paragraphe 1. Fig. (IV-1).

$$\kappa = (8.6 \pm 0,2) \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

Nous en avons déduit la valeur de la conductivité thermique en utilisant les valeurs de ρ et C_p disponibles dans les tables :

$$\rho = 0.791 \quad \text{et} \quad C_p = 0.575 \text{ a } 22°C.$$

La valeur calculée de Λ est donc :

$$\Lambda = (3.9 \pm 0,1)\ 10^{-4}\ \text{cal}\ (°\text{Kcm sec})^{-1}$$

Les tables fournissent :

$$\Lambda = (3,99 \pm 0,04)\ 10^{-4}\ \text{cal}\ (°\text{Kcm sec})^{-1}$$

I.2. M.B.B.A.

La figure (IV-2) montre la variation des constantes de temps de relaxation thermique $\tau_{//}$ et $\tau_{\perp}$ en fonction de q^{-2} à 22°C. Les points expérimentaux s'alignent sur deux droites distinctes. De leurs pentes on déduit :

$$\kappa = (1,51 \pm 0,01)\ 10^{-3}\ \text{cm}^2\ \text{sec}^{-1}$$

$$\kappa = (0,89 \pm 0,015)\ 10^{-3}\ \text{cm}^2\ \text{sec}^{-1}$$

L'évolution en fonction de la température des constantes de diffusion thermique est représentée sur la Figure (IV-3). On remarquera que $\kappa_{//}$ tend continûment vers sa valeur en phase isotrope tandis que $\kappa_{\perp}$ ne dépend que faiblement de la température. Les valeurs de Λ correspondantes ont été obtenues à partir de la relation $\Lambda = \rho C_p . \kappa$, les valeurs de ρ et C_p étant celles des références 1 et 2 (voir Fig. (IV-4)). Nous avons (fig. IV-5) comparé nos résultats avec ceux des auteurs de la référence 3 qui ont utilisé une cellule à plans parallèles. L'écart n'excède pas 3% en phase nématique tandis qu'il est de près de 20% en phase isotrope. Cette différence peut provenir pour une part

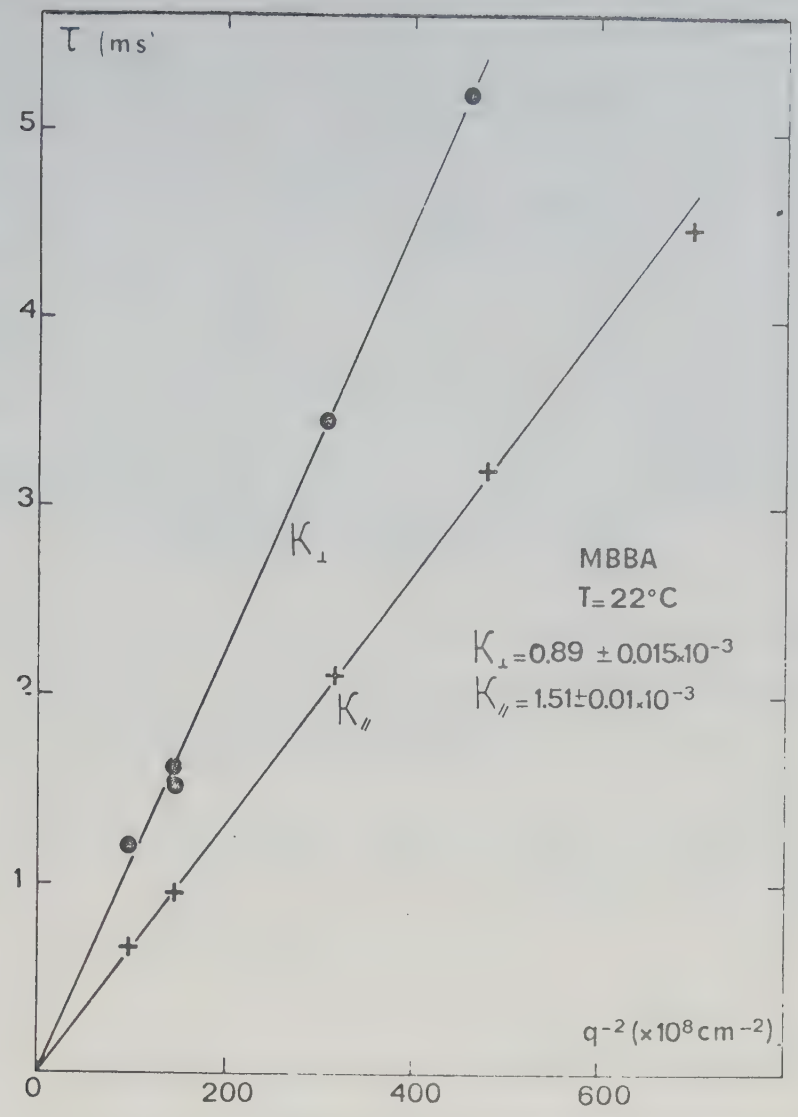
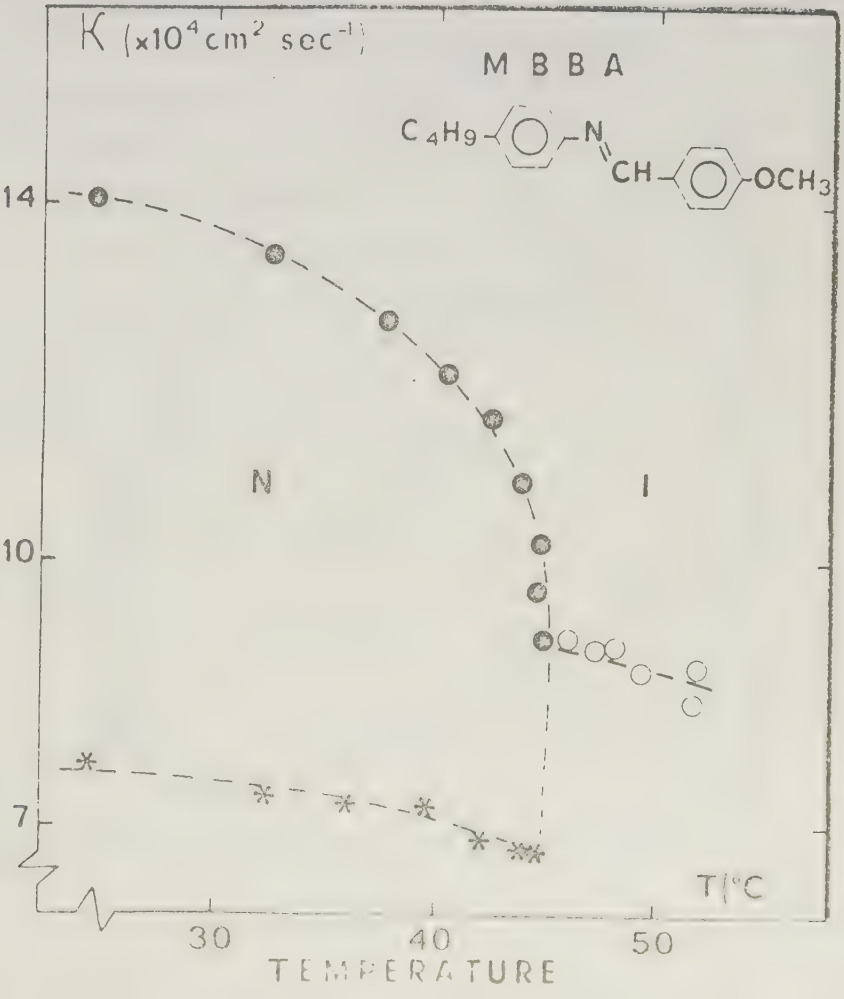


FIG. IV-1

FIG. IV-2



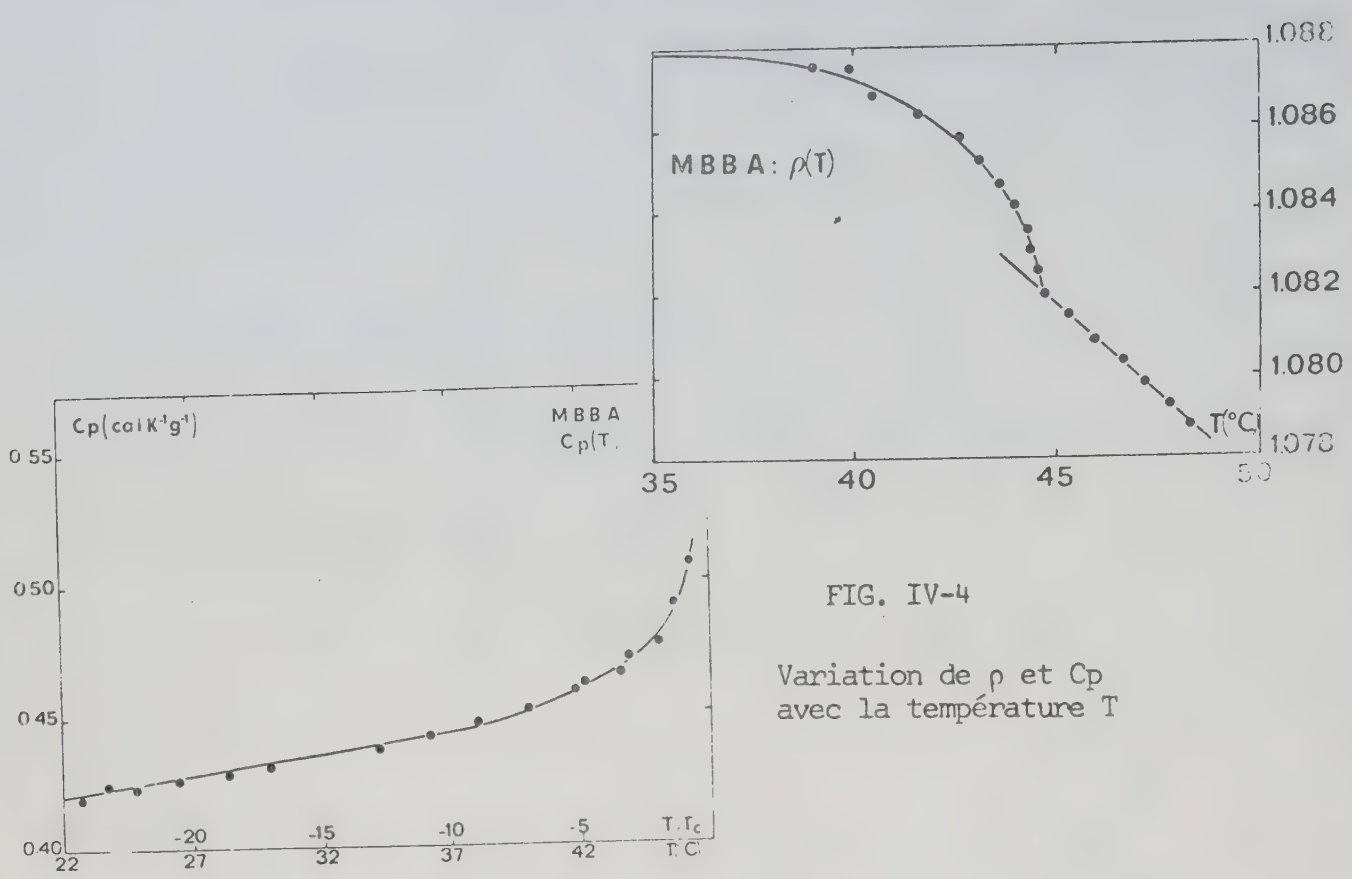


FIG. IV-4

Variation de ρ et Cp
avec la température T

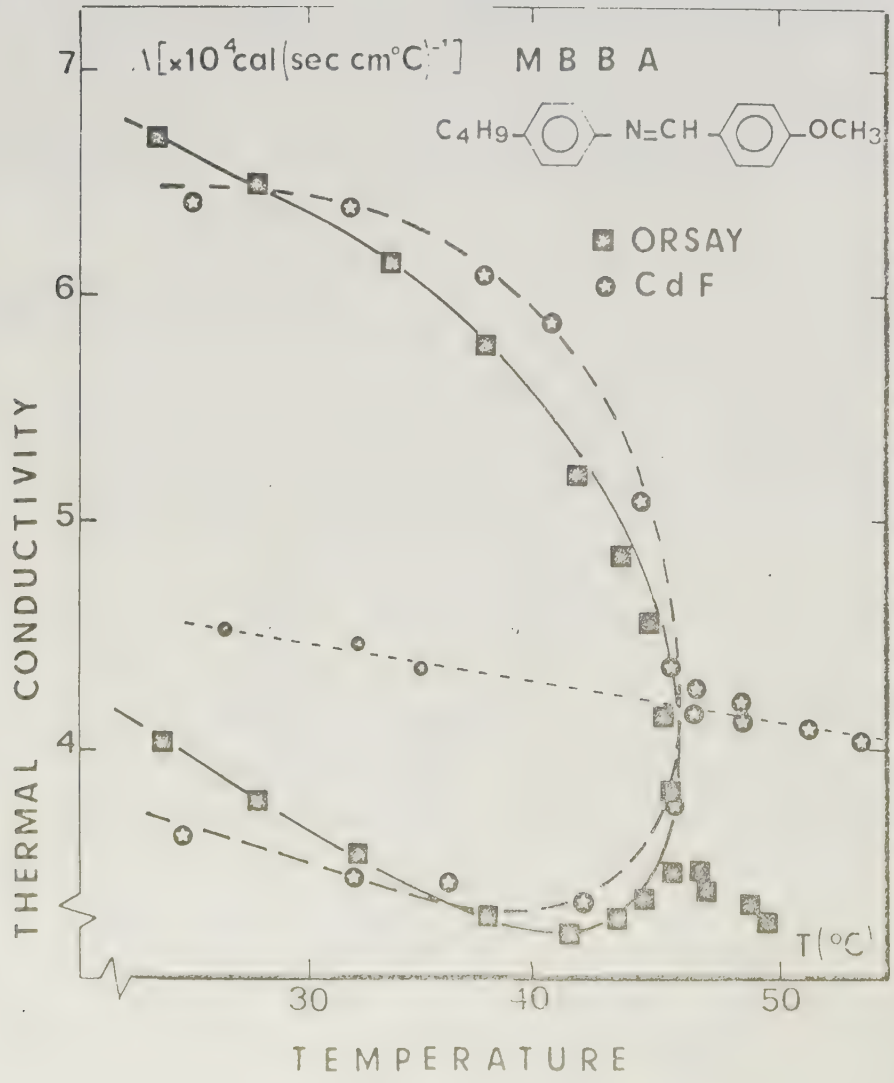


FIG. IV-5

CdF = ce travail

de l'incertitude sur la valeur du facteur de conversion qui est de l'ordre de 7%[1,2,3] et d'autre part des difficultés rencontrées lors des estimations des fuites thermiques dans des cellules à plans parallèles.[5].

Les résultats préliminaires dans MBBA et $C_2 H_5 OH$ permettent d'affirmer la validité de la méthode expérimentale mise en oeuvre.

II. CONDUCTIVITE THERMIQUE DES MESOPHASES. ETUDE EXPERIMENTALE.

II.1. PHASE DU TYPE S_A ET S_B.

Homologue supérieur du M.B.B.A, le B.B.O.A possède une phase nématique à une température inférieure à 100°C et deux phases smectiques : A et B. Le choix du composé a été guidé par le fait que des effets prétransitionnels y ont été observés au voisinage de la transition $N \rightarrow S_A$ dans une gamme de température relativement large ($T - T_{N \rightarrow S(A)} = 10°C$)(Fig.IV-6).

Nous avons présenté sur la figure (IV-7) la variation de $k_{//}$ et $k_{\perp}$ dans différentes phases du B.B.O.A. $\kappa_{//}$ décroit d'une manière monotone avec la température, sans accidents dramatiques au voisinage des transitions $S_B \rightarrow S_A$ ou $S_A \rightarrow N$. Le rapport $\kappa_{//} / \kappa_{\perp}$ reste sensiblement le même dans les trois mésophases étudiées. Aucune inversion d'anisotropie n'a été observée.

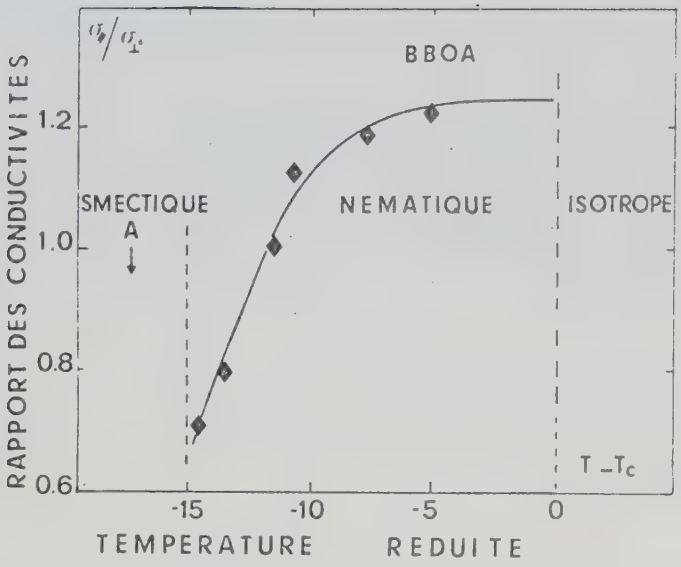


FIG. IV-6

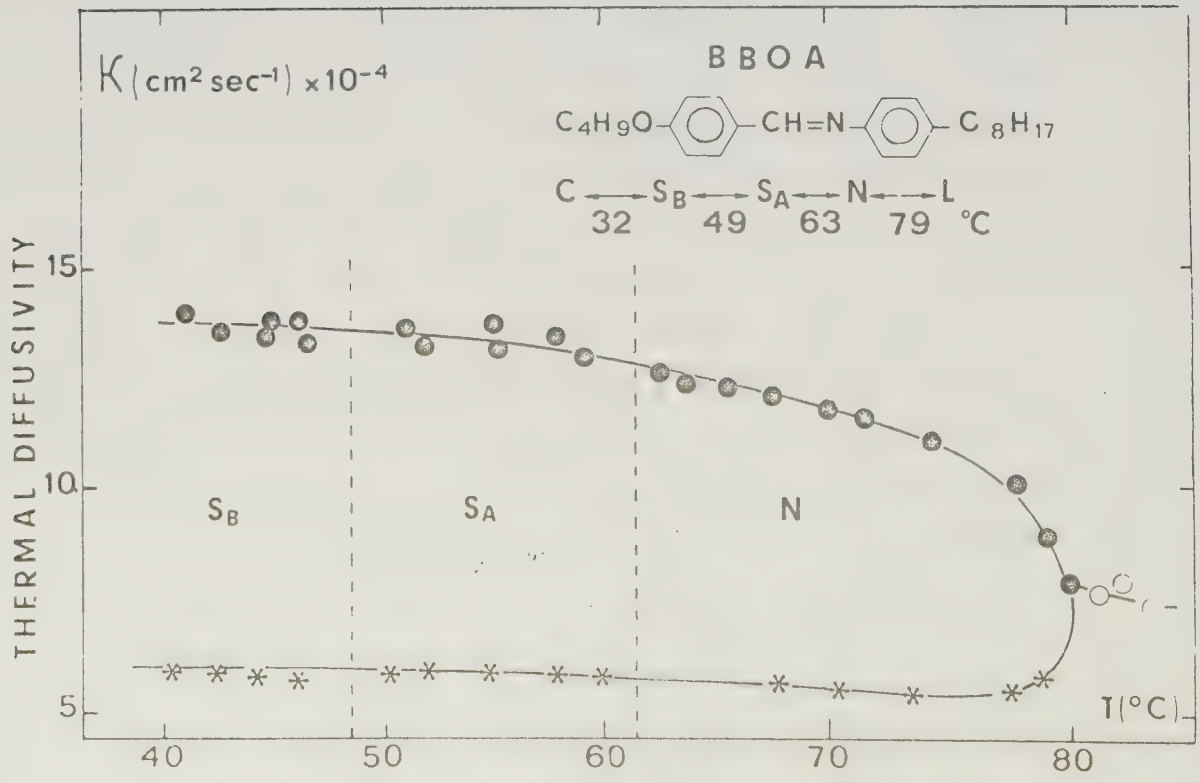


FIG. IV-7

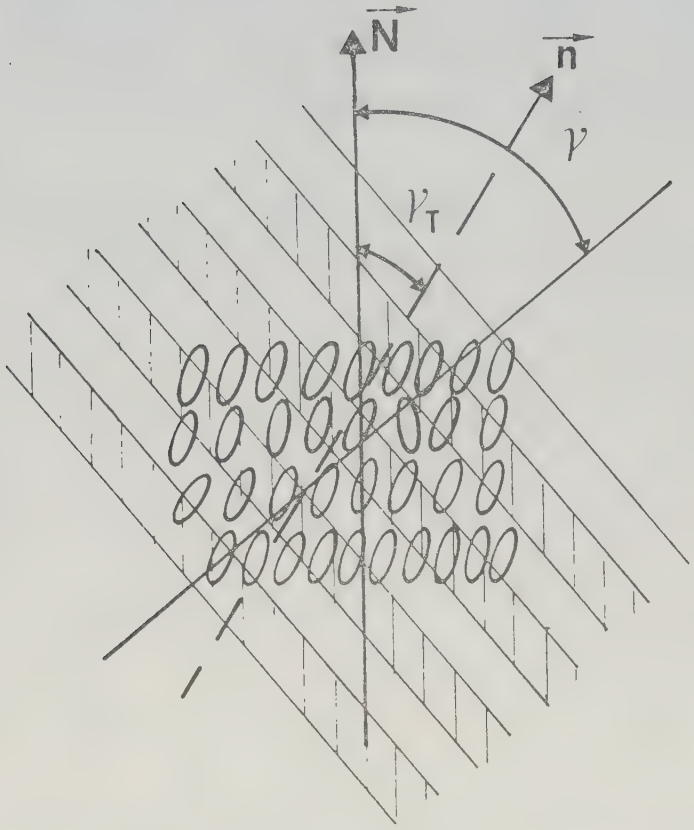


FIG. IV-8

Phase S_C dans un système de franges. γ_T = angle entre la direction moyenne des molécules ($\vec{n}$) et la normale ($\vec{N}$) aux plans smectiques γ = l'angle entre $\vec{N}$ et la normale aux franges.

II.2. PHASE DU TYPE S_C.

Dans les phases S_A et S_B étudiées ci-dessus, κ est maximum suivant la normale $\vec{N}$ aux plans qui est confondue avec la direction d'alignement du grand axe moléculaire. Dans les phases S_C au contraire les molécules font en moyenne un angle γ_T avec $\vec{N}$ et l'on devrait pouvoir séparer la contribution à κ dûe à l'orientation moléculaire de celle qui provient de l'apparition de l'ordre smectique. (Fig. (IV-8).

Nous avons étudié la variation de κ avec γ dans la phase S_C de deux produits PAA_8 et DOBCP. Les mesures furent effectuées dans des domaines de type B (Fig. (II-12). La direction de la normale aux plans smectiques est donnée par l'orientation de la conique focale correspondante. Les résultats sont présentés sur les figures (IV-9 et IV-10).
La valeur maximum de κ fait un angle γ_0 voisin de γ_T:

$$\gamma_0 \simeq \gamma_T = \begin{cases} 32° \text{ pour le } PAA_8 & (7) \\ 45° \text{ pour le DOBCP} & (8) \end{cases}$$

Tracé en coordonnées polaires κ (γ) vérifie parfaitement la relation (cf.(II-6)).

$$\kappa(\gamma) = \kappa_1 \cos^2 \gamma + \kappa_2 \sin^2 \gamma \; ; \quad \kappa_1 > \kappa_2 \qquad \text{(IV-1)}$$

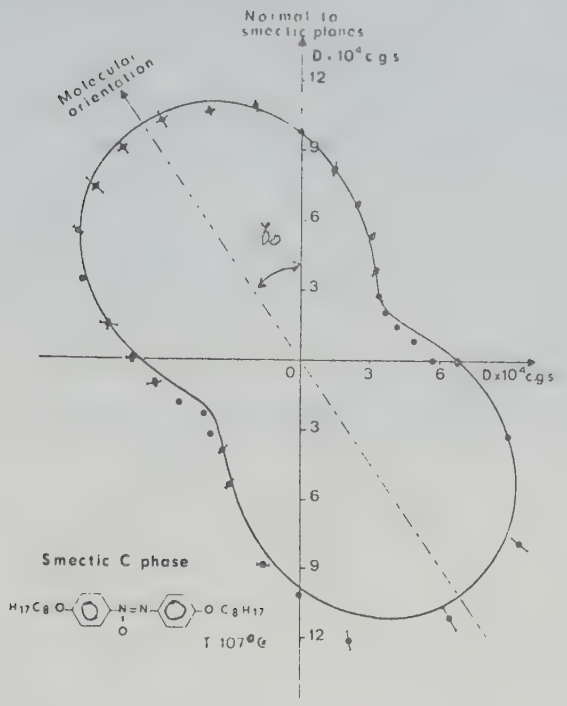


FIG. IV-9

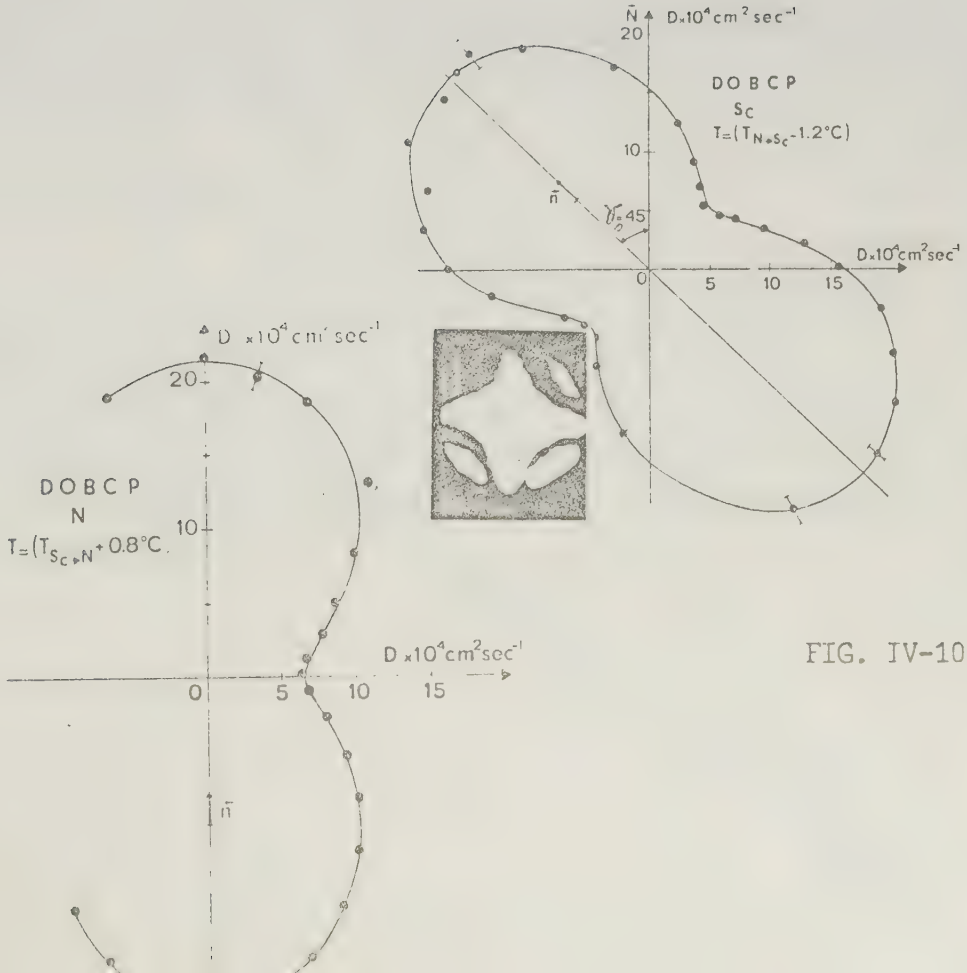


FIG. IV-10

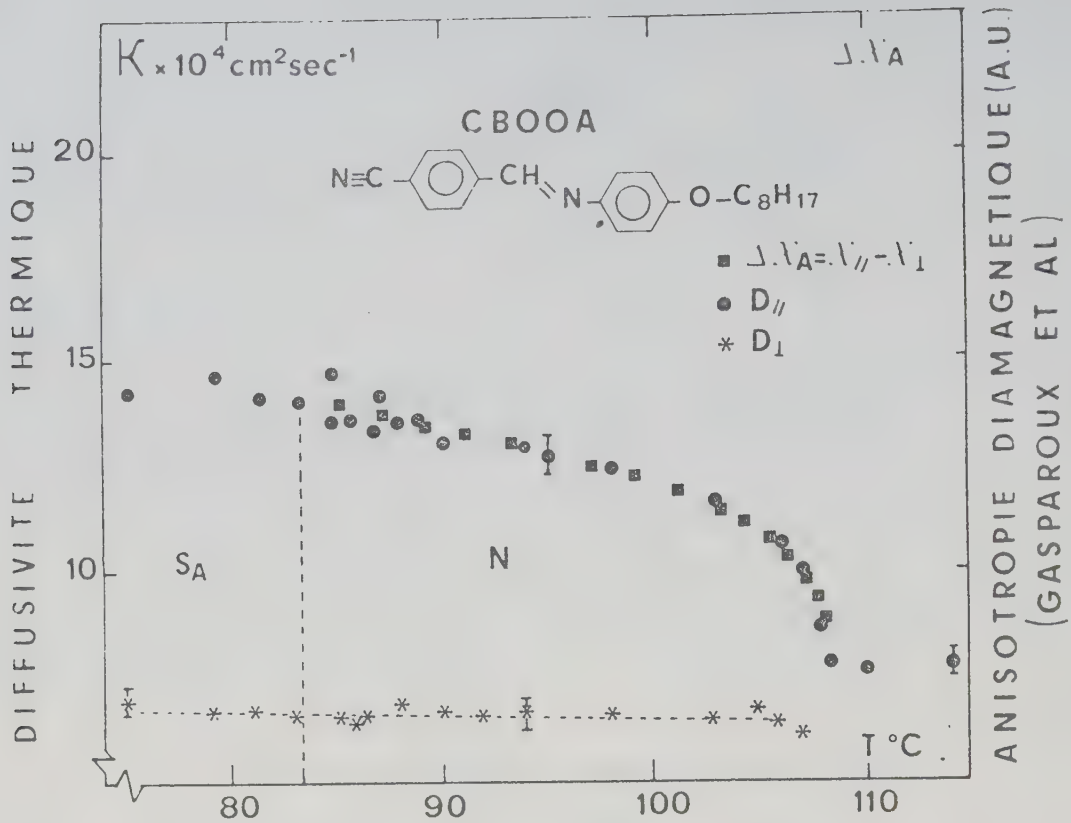


FIG. IV-11

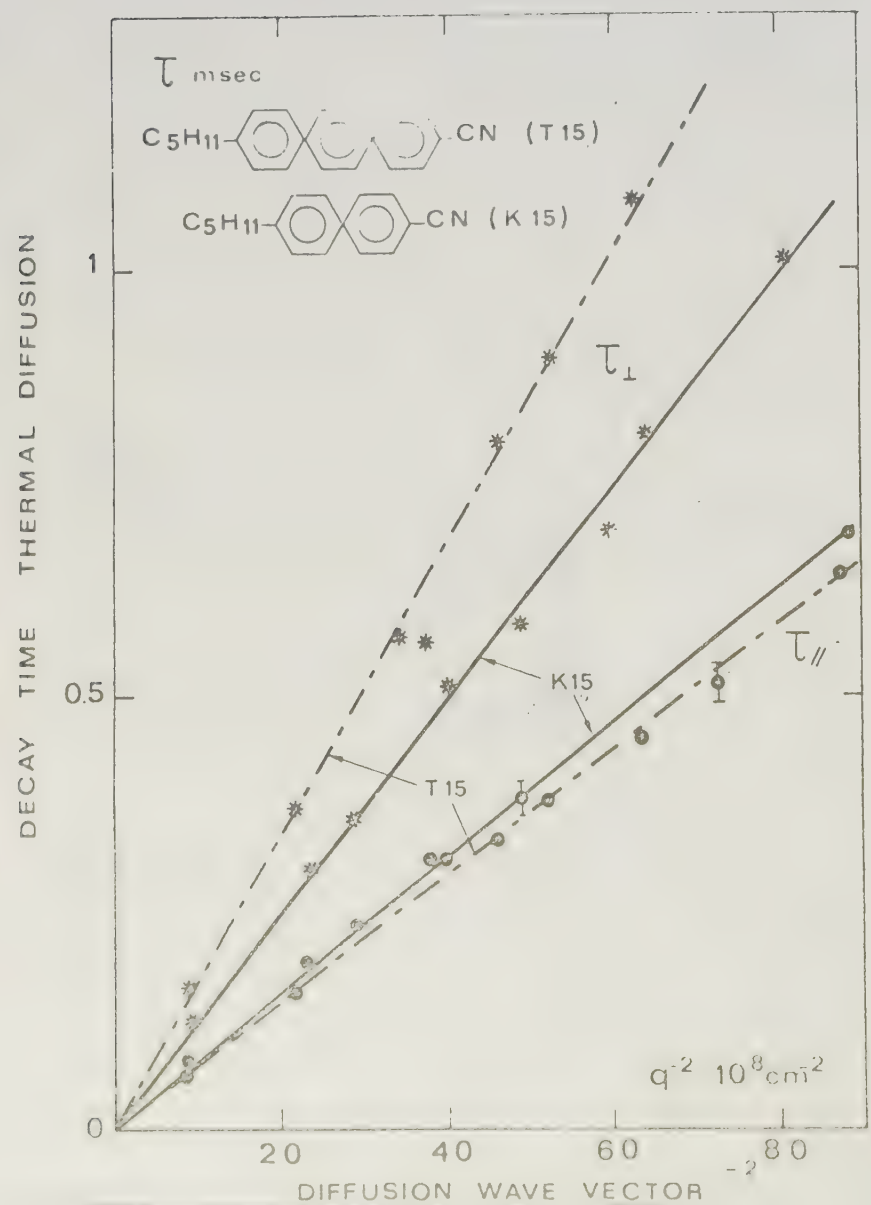


FIG. IV-12

En ajustant les résultats expérimentaux au moyen de celle-ci :

$$\kappa_1 = (12.2 \pm 0.1)\ 10^{-4}\ cm^2 sec^{-1} \quad ; \quad \kappa_2 = (5.9 \pm 0.2)\ 10^{-4}\ cm^2 sec^{-1}$$

pour le PAA_8 à 109°C et:

$$\kappa_1 = (24.8 \pm 0.1)\ 10^{-4}\ cm^2 sec^{-1} \quad ; \quad \kappa_2 = (7.8 \pm 0.07)\ 10^{-4} cm^2 sec^{-1}$$

pour le DOBCP à 111°C.

La diffusivité thermique semble donc insensible à l'ordre de position à grande distance et ne dépend que de l'orientation moléculaire. Nous allons essayer maintenant de voir comment l'anisotropie de la conductivité thermique dépend de l'ordre orientationnel S et de l'anisotropie de la forme géométrique des molécules.

II.3. RELATION ENTRE $\Delta\kappa$ et ΔS.

Le degré de l'ordre orientationnel ΔS est directement proportionnel à l'anisotropie de la susceptibilité magnétique $\Delta\chi$ [9]. La figure (IV-II) montre que $\Delta\chi$ et $\Delta\kappa$ présentent une variation identique en fonction de la température. Nous pouvons donc en déduire que l'anisotropie de la diffusivité thermique est également directement proportionnelle au degré de l'ordre orientationnel.

II.4. VARIATION DE $\Delta\kappa$ AVEC LA FORME DE LA MOLECULE.

Nous ne rapporterons ici que des mesures obtenues en phase nématique puisque nous avons montré que la diffusivité thermique n'est pas affectée par l'apparition des plans smectiques (II.2).

II.4.1.

LE 4-n-pentyl-4-cyano.bi.phenyl et le 4-n-pentyl-4-cyano-ter-phenyl (K_{15} et T_{15} respectivement) qui ne diffèrent que par le nombre de noyaux de benzene. La Fig.(IV-12) montre la variation du temps de relaxation du réseau thermique en fonction du vecteur d'onde q du réseau. Nous en déduisons :

$\kappa_{//} = (12.5 \pm 0.5)10^{-4}$; $\kappa_{\perp} = (7.9 \pm 0.4) \times 10^{-4} cm^2 sec^{-1}$

pour le K_{15} à 25°C

$\kappa_{//} = (13,7 \pm 0.4)10^{-4}$; $\kappa_{\perp} = (5.9 \pm 0.4) \times 10^{-4} cm^2 sec^{-1}$

pour le T_{15} à 163°C.

Dans le cas du T_{15} les difficultés expérimentales sont grandes car les températures de mesure sont relativement élevées. Nous avons constaté que la présence de rouge de méthyle dans l'échantillon dégrade rapidement le produit. Dans un échantillon maintenu pendant une heure

à 220°C la phase nématique disparait totalement. (Pour comparaison, la variation de la température de transition N → L dans un échantillon pur n'est que de 10^{-2}°C/heure).

II.4.2. LES HOMOLOGUES SUPERIEURS DU PAA

qui différent par le nombre, n, des groupements (CH_2) dans les chaines latérales (n = 1 et n variant de 4 à 9.) Les résultats représentant les variations de $\kappa_{//}$ et $\kappa_{\perp}$ sont représentés sur les fig. (IV-13) à (IV-19) pour les sept produits.

L'allure de variation de κ avec la température est analogue à celle des autres phases nématiques étudiées. $\kappa_{//}$ décroit continûment avec la température vers sa valeur en phase isotrope tandis que $\kappa_{\perp}$ reste a peu près constant.

Avant de comparer ces données entre-elles nous devons nous ramener à une même valeur du degré d'ordre orientationnel S, ce que nous allons faire au paragraphe suivant.

III. DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Les valeurs des diffusivités thermiques mesurées pour une valeur de S≠1 peuvent être directement reliées aux quantités $\kappa^1_{//}$; $\kappa_{\perp}^1$ correspondant à S = 1 par les relations (cf. annexe B)

$$\kappa^1_{//} = \frac{\kappa_{//}(2 + S) - 2\kappa_{\perp}(1 - S)}{3S} \qquad \text{(IV-2)}$$

$$\kappa^1_{\perp} = \frac{\kappa_{\perp}(1 + S) - \kappa_{//}(1 - S)}{3S}$$

Les résultats de cette normalisation sont reportés dans le tableau IV-1.

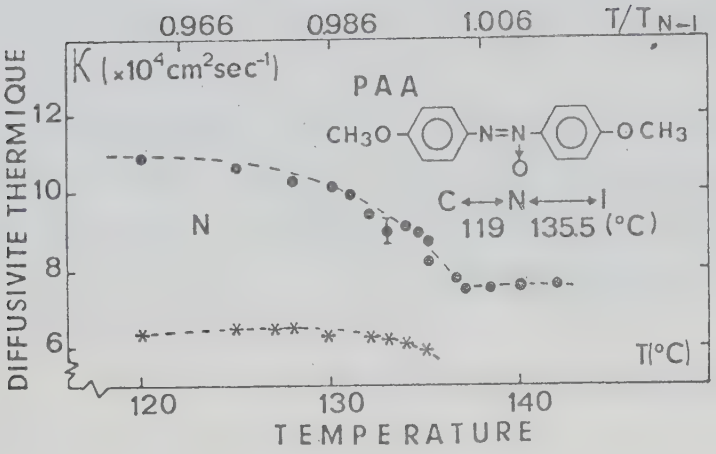
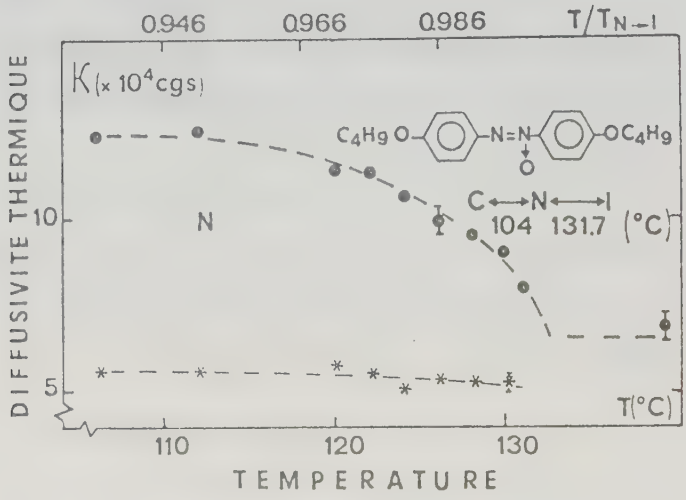


FIG. IV-13

FIG. IV-14



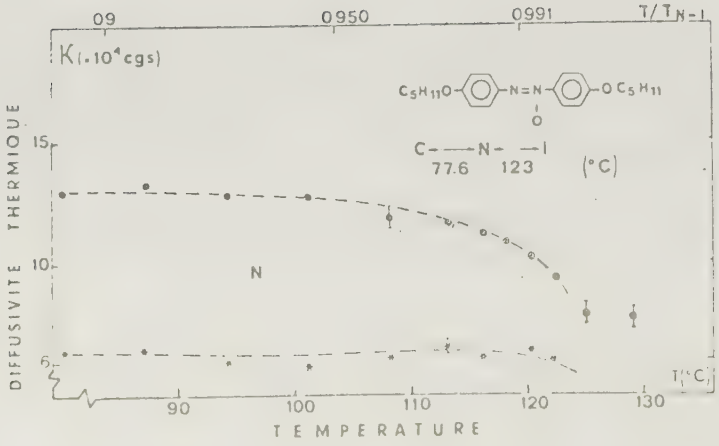
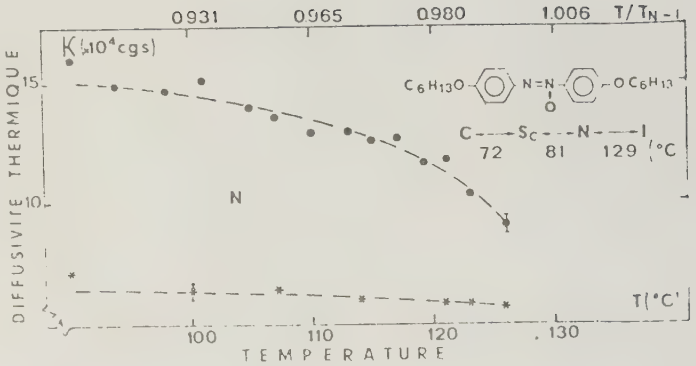
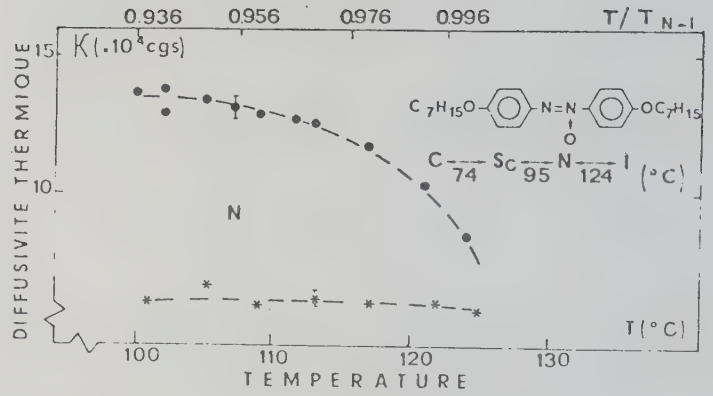
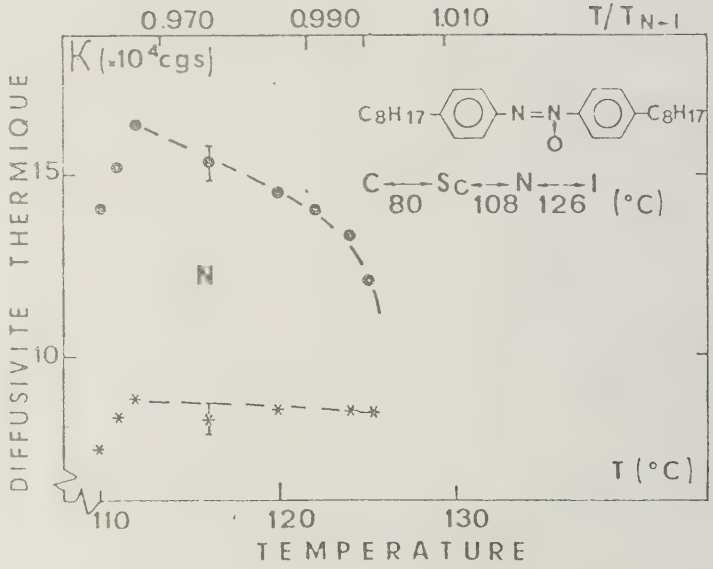


FIG. IV-15


0.931
0.965
0.980
1.006
T/TN-I
K(x10⁴cgs)
C6H13O-N=N-OC6H13
C → Sc - - N → I
72 81 129 °C
N
T(°C)
DIFFUSIVITE THERMIQUE
15
10
100
110
120
130
TEMPERATURE


0.936
0.956
0.976
0.996
T/ T N-I
K(.10⁴cgs)
C7H15O-N=N-OC7H15
C 74 Sc 95 N 124 I (°C)
N
T(°C)
DIFFUSIVITE THERMIQUE
15
10
100
110
120
130
TEMPERATURE


0.970
0.990
1.010
T/TN-I
K(x10⁴cgs)
C8H17-N=N-C8H17
C 80 Sc 108 N 126 I (°C)
N
T(°C)
DIFFUSIVITE THERMIQUE
15
10
110
120
130
TEMPERATURE

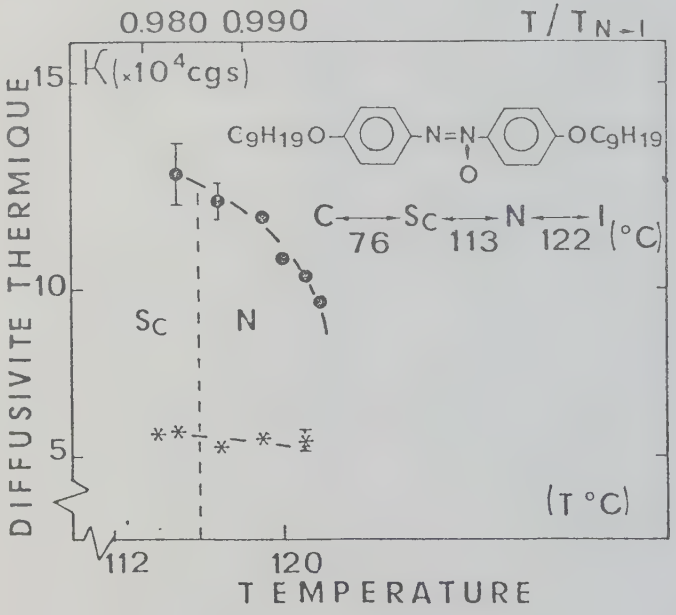

0.980 0.990
T / TN-I
K(x10⁴cgs)
C9H19O-N=N-OC9H19
C 76 Sc 113 N 122 I (°C)
Sc
N
(T°C)
DIFFUSIVITE THERMIQUE
15
10
5
112
120
TEMPERATURE

TABLEAU IV-1

Nom	Masse	T	Tc	T/Tc	S	$\langle \kappa_{\parallel} \rangle$	$\langle \kappa_{\perp} \rangle$	$\kappa_{\parallel}$	$\kappa_{\perp}$
PAA1	258	121.6	135.0	0.967	0.57	11.00	6.50	13.26	5.37
PAA4	342	117.6	131.7	0.965	0.57	12.00	5.50	15.27	3.67
PAA5	370	110.0	123.0	0.967	0.57	12.00	6.00	15.02	4.49
PAA6	398	113.6	129.0	0.962	0.57	13.00	6.00	16.52	4.24
PAA7	426	111.6	124.6	0.969	0.56	12.60	6.00	16.36	4.22
PAA8	454	116.0	126.0	0.975	0.54	15.40	8.60	19.26	6.67
PAA9	482	117.0	122.0	0.987	0.50	12.30	6.50	16.17	4.57
MOBA	267	34.0	45.0	0.965	0.57	13.30	7.50	16.22	6.04
BBOA	365	70.0	79.0	0.974	0.54	11.90	5.50	15.53	3.68
CBOOA	334	88.0	108.0	0.948	0.60	13.50	6.60	16.57	5.07
DIPBEN	249	25.0	34.0	0.971	0.55	12.50	7.90	15.01	6.65
TERPHE	325	163.0	229.0	0.869	0.70	13.60	5.90	15.80	4.80
DOBCP	631	114.0	166.5	0.881	0.90	24.80	7.80	26.66	7.17

III.1.VARIATION DE $\Delta\kappa$ avec S .

Des relations IV-2 on déduit immédiatement :

$$\kappa_{//} - \kappa_{\perp} = (\kappa_{//} - \kappa_{\perp}) S \qquad \text{(IV-3)}$$

relation que nous avons vérifiée expérimentalement au par. II-3.

III.2. COMPORTEMENT DE $\kappa_{\perp}$.

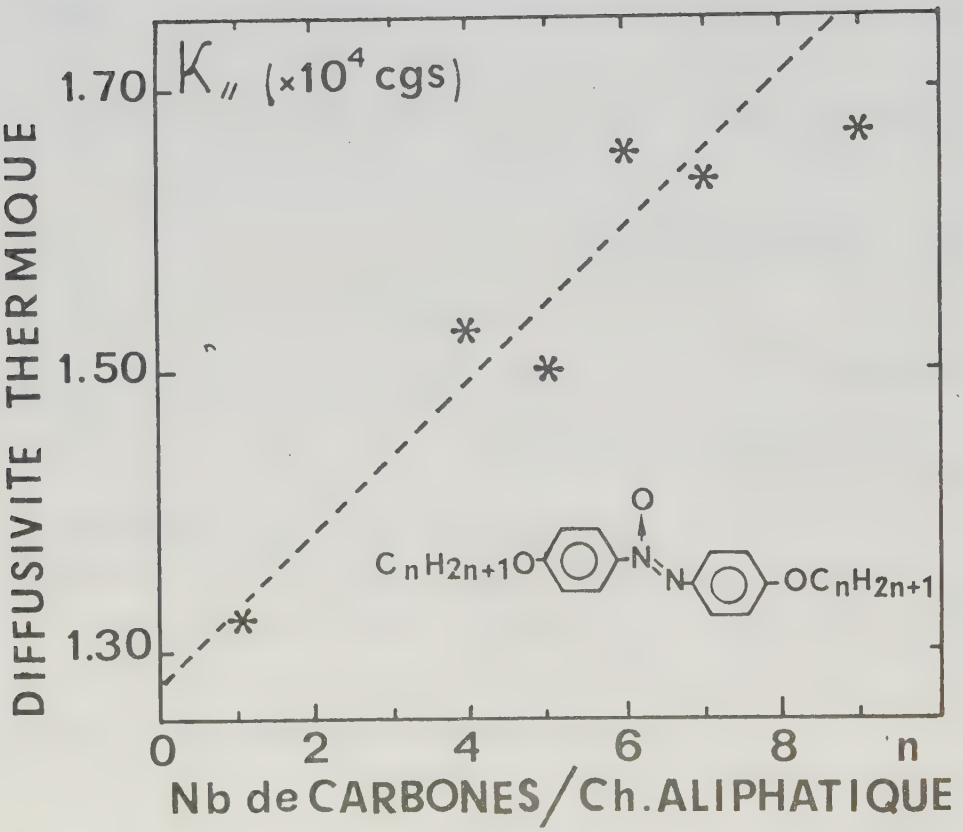
- $\kappa_{\perp}$ est relativement indépendant de la température.

-$\kappa_{\perp}$ semble peu corrélé avec la structure chimique des molécules étudiées.

En particulier les mesures systématiques sur la série du PAA montrent que $\kappa_{\perp}$ reste constant à 10% près lorsque le nombre de carbones par chaine passe de 1 à 9.

Une dépendance en fonction de la largeur du motif central n'est pas à exclure, comme le montrent les résultats obtenus avec le DOBCP et le couple T_{15}-K_{15}.

Dans le cas du DOBCP la valeur de $\kappa_{\perp}$ est particulièrement forte ($\simeq$ 7.2) ce qui peut être expliqué par le fait que les trois noyaux benzeniques sont décalés les uns par rapport aux autres.


$K_{//}$ ($\times 10^4$ cgs)
1.70
1.50
1.30
DIFFUSIVITE THERMIQUE
0
2
4
6
8
n
Nb de CARBONES/Ch. ALIPHATIQUE
$C_nH_{2n+1}O$
N
N
O
OC_nH_{2n+1}

La valeur de $\kappa_\perp$ de T_{15} est de 25% inférieure à celle du K_{15}. Ceci peut être expliqué si l'on admet une dimerisation du K_{15} qui porte la largeur du complexe formé à 1,4 fois la largeur du monomaire. Le rapport des diffusivités est du même ordre de grandeur :

$$\kappa_\perp (2\emptyset)/\kappa_\perp (3\ \emptyset) = 1,3$$

Une telle dimérisation a effectivement été observée dans la phase $S_A^{(11)}$. Il reste cependant à prouver que les molécules du T_{15} ne dimerisent pas.

Enfin une explication plus triviale pourrait être une dégradation du T_{15} (cf. II.4.1).

III.3. COMPORTEMENT DE $\kappa_{//}$.

III.3.1. INFLUENCE DE LA LONGUEUR DES CHAINES.(Lc)

L'examen de la variation de $\kappa_{//}$ avec la longueur des chaines aliphatiques des homologues supérieurs du PAA indique une augmentation linéaire de $\kappa_{//}$ avec le nombre des carbones, n. Empiriquement on peut écrire (fig. IV-20) :

$$\kappa_{//} = A + Bn \qquad \text{(IV-4)}$$

avec :

$$A = (12,8 \pm 1)\ 10^{-4}\ cm^2\ sec^{-1}$$

$$B = (0.54 \pm 0.2)\ 10^{-4}\ cm^2\ sec^{-1}\ (chainon)^{-1}$$

de la valeur de B on déduit :

$$(\kappa_{//} / L_C) = (0,2 \pm 0,08)\ 10^{-4}\ cm^2\ sec^{-1}\ \mathring{A}^{-1} \qquad (IV-5)$$

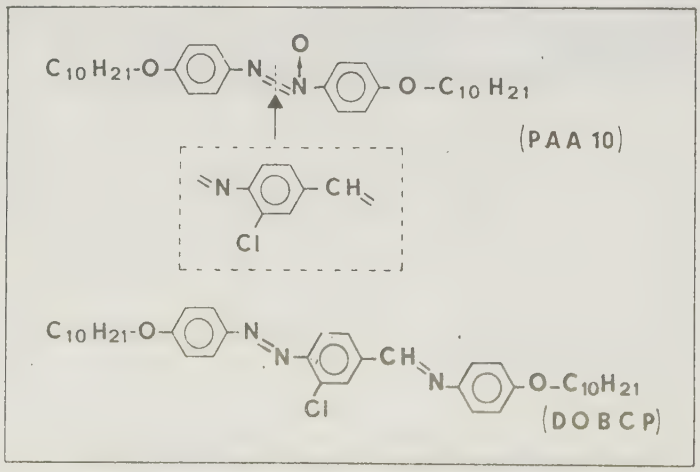
La longueur moyenne du motif central est de 13 $\mathring{A}$ *:

$\kappa_{//} / L_m = (1 \pm 0,1)\ 10^{-4}\ cm^2\ sec^{-1}$ variation de $\kappa_{//}$ par unité de longueur de la chaine aliphatique.

III.3.2. INFLUENCE DE LA LONGUEUR DU MOTIF CENTRAL. (Lm)

L'influence du motif central sur la valeur de la diffusivité thermique est obtenue en comparant les résultats du DOBCP avec ceux du PAA 10 et ceux de T_{15} avec K_{15}.

A) DOBCP - PAA 10 : Ces deux composés ont des structures similaires. La différence principale est dûe à la présence d'un motif supplémentaire dans le coeur du DOBCP :



+ *Lorsque n augmente d'une unité on ajoute au total deux chainons à la molécule soit 2 • 1.25 Å.*

La différence de longueur entre les deux molécules est de :

$$\Delta L_m \simeq 5{,}88 \text{ Å}$$

Les valeurs de $\kappa_{//}$ sont :

$$26{,}06 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

pour le DOBCP et:

$$(17{,}8 \pm 2{,}8)\ 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

pour le PAA_{10}. Cette valeur est obtenue en utilisant IV-4.

On en déduit finalement :

$$(\kappa//_1 \ / \ L_m) = (1{,}4 \pm 0.5) \times 10^{-4} \text{cm sec}^{-1} \text{Å}^{-1} \qquad \text{(IV-6)}$$

variation de $\kappa_{//}$ par unité de longueur du motif central qui correspond à la valeur trouvée précédemment.

En comparant les relations IV-6 et IV-5 il est possible d'estimer les contributions relatives à $\kappa_{//}$ de l'allongement des chaines latérales :

$$\kappa_{//} \text{ (motif)} \simeq (7 \pm 4)\ \kappa_{//} \text{ (chaine)} \qquad \text{(IV-7)}$$

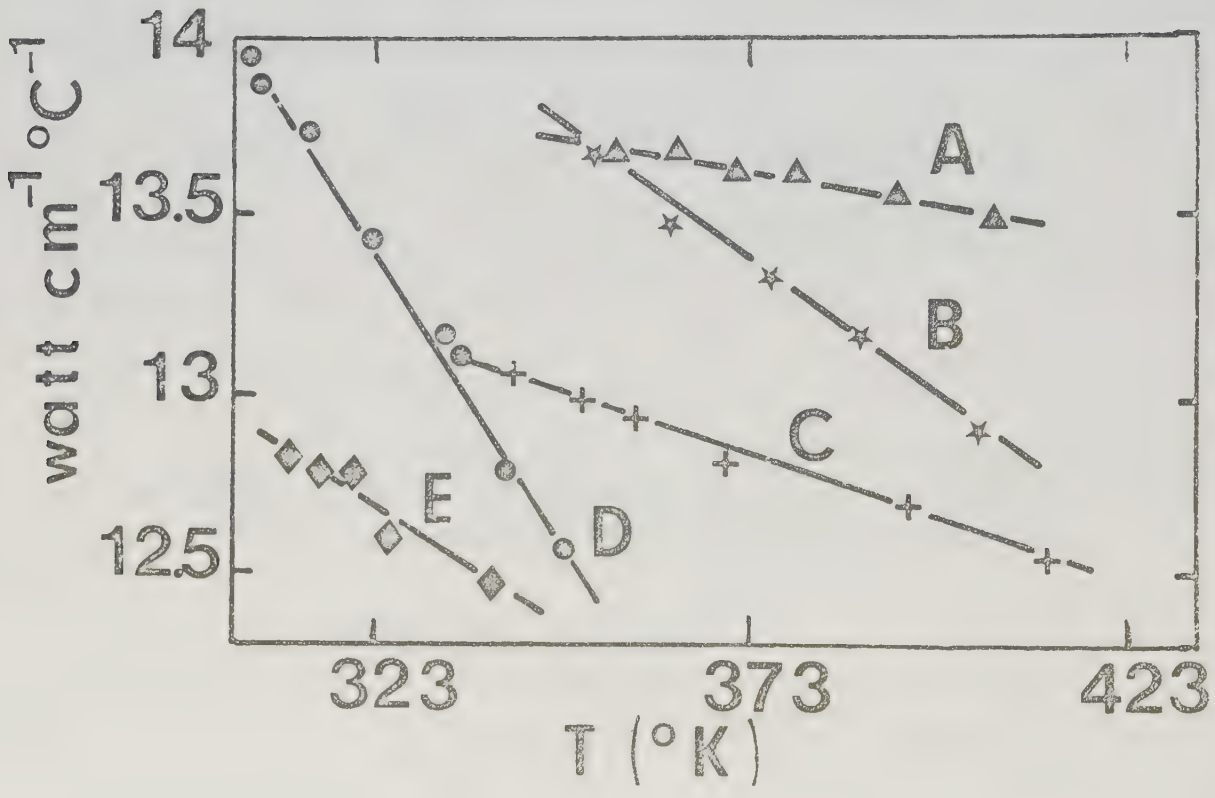


FIG. IV-21
Conductivités thermiques des hydrocarbures aromatiques :
A = mterphenyl ; B = biphenyl ; C = O-terphenyl ;
D = benzene ; E = p-terphenyl (pour ce composé ajouter 183°K à l'échelle des T(d'après la réf. 12).

Remarquons toutefois que les températures de mesure ne sont pas identiques pour le DOBCP et PAA_{10}. Le raisonnement précédent n'est donc valable que si $\kappa_{//}$ (m) et $\kappa_{//}$(c) ne varient pas trop avec T. Horrock et Mc Laugin[12] ont montré que dans les liquides organiques usuels la variation de κ reste faible. Dans le cas du Benzene par exemple κ diminue de 12 % pour un intervalle de T voisin de celui qui sépare PAA_{10} du DOBCP : 45°C (fig. IV-21).

B) T_{15} - K_{15} : La différence de $\kappa_{//}$ entre ces deux composés et beaucoup moins marquée que dans le cas DOBCP - PAA_{10}. Elle n'est en effet que de 5 % pour une variation de longueur de 23 % environ. Ce résultat semble donc infirmer les résultats du paragraphe précédent. Cependant l'hypothèse précédente d'une association en dimeres en phase nématique du K 15 conduit à une longueur totale voisine de 28 Å, c'est-à-dire comparable à celle d'une molécule de T 15 : 25 Å.

IV. CONCLUSION.

Dans les phases smectiques étudiées, la conductivité thermique est peu influencée par l'ordre à grande distance entre les centres de gravité des molécules. La diffusivité thermique est maximale dans la direction du grand axe moléculaire.

Ces résultats montrent que l'ordre de position à grande distance est peu important pour expliquer

les propriétés de transport de l'énergie dans les cristaux liquides. Il faut donc considérer le milieu au niveau moléculaire : Le motif central de la molécule contribue plus à la conductivité thermique que les chaines aliphatiques.

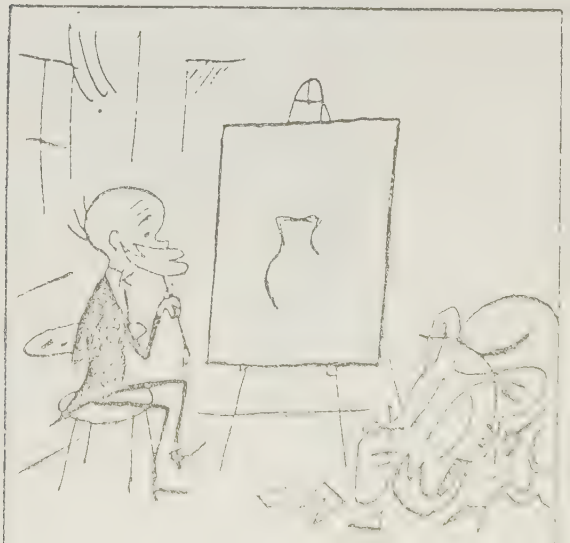
A la lumière de l'ensemble des résultats l'idée la plus simple est de relier l'anisotropie de la conductivité thermique à celle des molécules. Nous allons essayer de le faire d'une manière un peu plus quantitative au chapitre suivant.

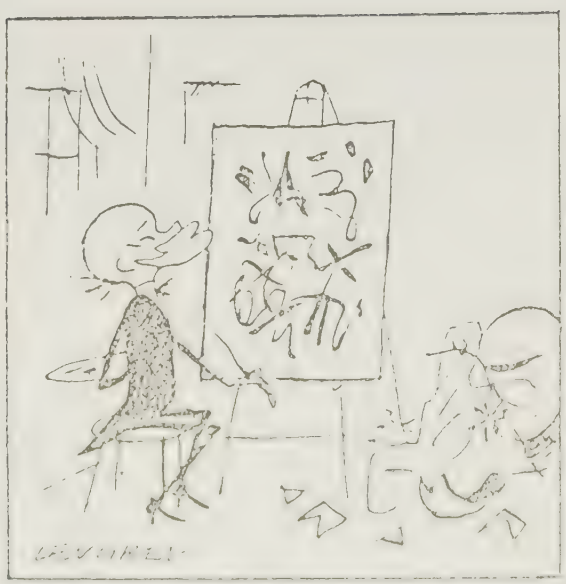
1) M.J. PRESS et A.S. ARROT : Phys. Rev. Lett,8, 1459 (1973)
2) T. SHINODA, Y. MEDA et H. ENOKIDO : J. chem. Thermodynamics 6, 921 (1974)
3) R. VILLANOVE, E. GUYON, C. MITESCU et P. PIERANSKI : Jr. de Physique, 35, 153 (1974)
4) J. MAYER, T. WALUGA et J. JANIK : Phys. Lett, 41 A, 102 (1972)
5) Voir par ex : R. TYE : "Thermal Conductivity" Acad. Press London 1969, vol. 2 p. 118
6) F. FRONDELEZ : Thèse es Sciences, Univ. Paris-Sud-Orsay (1973)
7) J.G. CHRISTYAKOV et W.M. CHAIKOWSKY : Mol. Cryst. Liq. Cryst. 7, 269, (1969)
8) T.R. TAYLOR, J.L. FERGASON et S.L. ARORA : Phys. Rev. Lett. 24, 359 (1970)
9) P.G. de GENNES : "The Physics of Liquid Crystals" CLARENDON PRESS Oxford
10) F.HARDOUIN, M.F. ACHARD et H. GASPAROUX : Sol. St. Comm. 14, 453, (1974)
11) P.E. GLADIS, R.K. BOGARDUS et D. ADSEN : Phys. Rev. A 18, 2292, (1978)
12) J.K. HORROCKS et E. Mc LAUGHLN : Trans. Faraday Soc. 59, 1709 (1963).

V

TRANSPORT DE LA CHALEUR

(modeles)





"Quelle chanson chantaient les sirènes ? Quel nom Achille avait-il pris quand il se cachait parmi les femmes ? Questions embarrassantes il est vrai mais qui ne sont pas situées au delà de toute conjoncture".-Sir THOMAS-BROWNE dit Rolf.-

I. INTRODUCTION.

La propagation des phonons thermiques le long de l'échantillon est limitée par la diffusion par les autres phonons (processus umkapp), par les impuretés, soit encore par les parois de l'échantillon. Lorsque les dimensions de celui-ci deviennent comparables au libre parcours moyen des phonons thermiques, l, ce dernier mécanisme devient prépondérant.

La conductivité thermique est directement reliée à l qui, à température ambiante, est du même ordre de grandeur que la longueur des molécules mesogènes. Il est donc tentant de représenter chaque molécule du C.L. comme un "échantillon élémentaire" de conductivité thermique infinie et d'admettre que la résistance thermique du milieu provient principalement de la résistance thermique de contact qui apparait du fait de la rupture d'impédance sur les "bords" de la molécule. Cette remarque nous conduit à un modèle du type "biphasique" où des cylindres de rayon R et de longueur L sont inclus dans une matrice homogène de propriétés thermiques différentes.

De tels modèles existent déjà dans la littérature, surtout pour des inclusions sphériques, et rendent bien compte des résultats expérimentaux.(1)

Plusieurs tentatives ont permis d'interpréter les résultats lorsque les inclusions sont aspheriques mais seulement pour des taux de remplissage faibles(2) ce qui n'est pas notre cas. Il nous a donc fallu développer un modèle particulier.

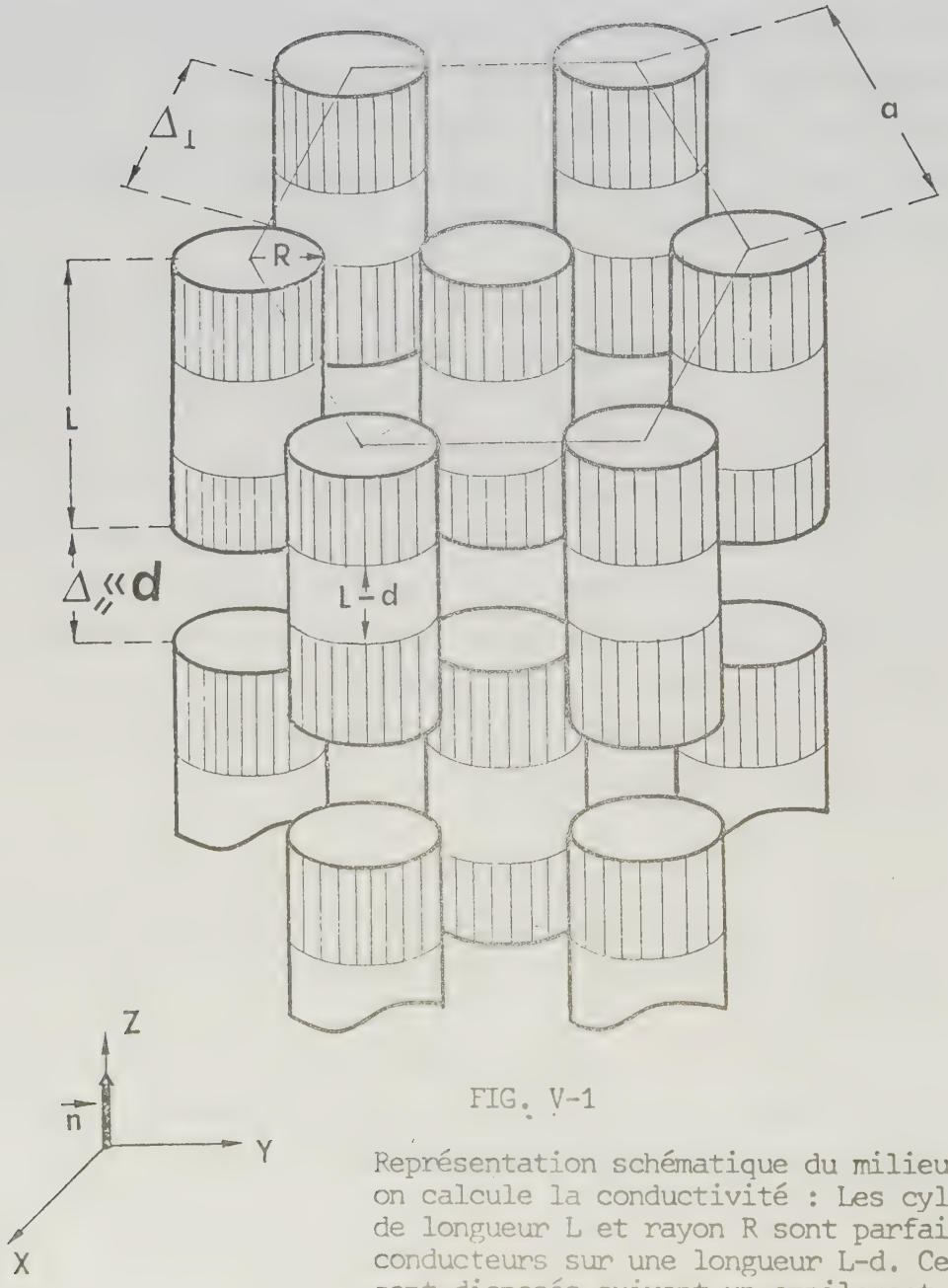


FIG. V-1

Représentation schématique du milieu dont on calcule la conductivité : Les cylindres de longueur L et rayon R sont parfaitement conducteurs sur une longueur L-d. Ces cylindres sont disposés suivant un empilement hexagonal compact de paramètre de maille = a ; $\Delta_\perp$ = a-2R désigne la distance entre deux cylindres dans la direction perpendiculaire à $\vec{n}$. $\Delta_{//}$ est la distance entre proches voisins dans la direction parallèle à $\vec{n}$. On négligera $\Delta_{//}$ devant d.

Pour décrire la résistance thermique, on admettra que chaque molécule de conductivité infinie dans le coeur, de longueur (L - d) et de rayon R, est entourée d'une couche de conductivité finie Λ_o qui tient compte de la distribution des chaines aliphatiques, de la matrice amorphe et de la résistance thermique de contact. Cette couche a une dimension d dans une direction de grand axe moléculaire et a - 2R dans la direction perpendiculaire. a est la distance mesurée aux R.X.

Avec ces hypothèses, le calcul de la conductivité thermique se ramène donc à l'estimation de la conductivité électrique d'un milieu hétérogène constitué de cylindres parfaitement conducteurs (supra) et disposés suivant un réseau héxagonal[+] compact dans un milieu de conductivité Λ_o. On négligera la distorsion des lignes de champ due aux effets de bord. (Fig. V-I).

I.1. DIRECTION // $\vec{n}$.

Le détail des calculs est donné en annexe C. Dans l'hypothèse où les cylindres appartenant aux plans voisins sont parfaitement superposés on trouve+++

$$\Lambda_{//} = \frac{\Lambda_o}{da^2\sqrt{3}} \left[2\pi R^2 L + d \left(a^2\sqrt{3} - 2\pi R^2 \right) \right] \quad (C.20)$$

[+] *Ce qui correspond à une phase du type S_B, mais l'expérience a montré que la diffusivité thermique varie peu d'une mesophase à l'autre.*

Dans l'hypothèse où les cylindres sont décalés d'une distance a/2 d'une couche à l'autre on trouve :

$$\Lambda_{//} = \frac{\Lambda_o}{a^3 \sqrt{3}\, d(L+d)} \left[d^2(a^2\sqrt{3}+4s-4\pi R^2)+Ld\,(a^2\sqrt{3}-8s)+4\pi R^2+4sL \right] \quad (C-21)$$

où s a la dimension d'une surface définie en annexe.

Pour essayer de rendre compte du fait que dans la phase S_B les plans sont corrélés que sur des distances faibles nous prendrons par la suite la moyenne entre ces deux résultats.

I.2. DIRECTION $\perp \vec{n}$.

Le calcul de la conductivité dans cette direction est assez difficile et nous l'avons remplacé par un calcul de capacité électrique du milieu[3]. Ce n'est qu'en fin du calcul que nous avons déduit la conductivité thermique équivalente :

$$\Lambda_\perp = \frac{\Lambda_o}{L} \left[\alpha\sqrt{3}\, L + d\,(1-\alpha\sqrt{3}) \right] \quad (C.19 \text{ bis})$$

où α est un coefficient qui dépend de la distance, $\Delta_\perp = a - 2R$, entre proches voisins. Lorsque

$$\Delta_\perp \in [0{,}8\ ;\ 2\ \mathring{A}] \quad ; \quad \alpha \in [1.45\ ;\ 1.95]$$

I.3. RESULTATS OBTENUS.

Nous pouvons déduire la valeur de d en formant le rapport $\Lambda_{//} / \Lambda_{\perp}$:

- Si l'on utilise les relations (C.20) et (C. 19 bis), l'équation obtenue est du second degré. Elle est indépendante de Λ_o. Les calculs numériques montrent que seule une des racines, d_1, est positive.

- Si l'on utilise les relations (C.21) et (C.19 bis) on obtient une équation du 3ème degré en d. Seule une des racines, d_2, est réelle et positive. Nous prendrons pour la valeur de d la moyenne arithmètique de ces deux valeurs :

$$< d > = \frac{1}{2} (d_1 + d_2)$$

La diffusivité thermique de la matrice sera calculée à l'aide de la relation (C.19 bis) :

$$\kappa_o = \frac{\Lambda_o}{\rho C} = \frac{\Lambda_\perp L}{\rho C \left(\alpha \sqrt{3} L + d (1-\alpha \sqrt{3})\right)}$$

où $\Lambda / \rho C = \kappa_{//}$ est la valeur expérimentale extrapolée à S = 1.

TABLEAU V-1

Nom	Masse	Tmes	Tc	T/Tc	S	$\langle K_{\#} \rangle$	$\langle K_{\perp} \rangle$	$K_{\#}$	$K_{\perp}$	d	L	K_O
PAA1	258	121.6	135.0	0.967	0.57	11.00	6.50	13.26	5.37	1.16	19.32	2.34
PAA4	342	117.6	131.7	0.965	0.57	12.00	5.50	15.27	3.87	0.91	26.82	1.63
PAA5	370	110.0	123.0	0.967	0.57	12.00	6.00	15.02	4.49	1.21	29.32	1.97
PAA6	398	113.6	129.0	0.962	0.57	13.00	6.00	16.52	4.24	1.10	31.82	1.83
PAA7	426	111.6	124.0	0.969	0.56	12.80	6.00	16.36	4.22	1.19	34.32	1.84
PAA8	454	116.0	126.0	0.975	0.54	15.40	8.60	19.26	6.67	1.82	36.82	3.14
PAA9	482	117.0	122.0	0.987	0.50	12.30	6.50	16.17	4.57	1.52	39.32	2.07
MBBA	267	34.0	45.0	0.965	0.57	13.30	7.50	16.22	6.04	1.11	20.60	2.61
BBOA	365	70.0	79.0	0.974	0.54	11.90	5.50	15.53	3.68	0.96	30.66	1.57
CBOOA	334	88.0	108.0	0.948	0.60	13.50	6.60	16.57	5.07	1.18	27.78	2.21
DIPHEN	249	25.0	34.0	0.971	0.55	12.50	7.90	15.01	6.65	1.37	20.27	2.96
TERPHE	325	163.0	229.0	0.869	0.70	13.60	5.90	15.80	4.80	1.05	24.89	2.06
DOBCP	631	114.0	166.5	0.881	0.90	24.80	7.80	26.06	7.17	1.83	48.98	3.38

L et D en Å

κ en $cm^2\ sec^{-1} \times 10^4$

Tous les paramètres importants sont regroupés dans le tableau (V-I).

- d_2 et κ_2 représentent l'épaisseur de la couche (à conductivité thermique finie) et la diffusivité thermique calculées dans le cas où deux plans smectiques adjacents sont exactement superposés.

- d_1 et κ_1 correspondent aux mêmes grandeurs calculées dans le cas où les plans smectiques ont glissé de a/2.

- $\langle \kappa_0 \rangle = \frac{1}{2} (\kappa_1 + \kappa_2)$

- $\langle \kappa_{//} \rangle$ et $\langle \kappa_{\perp} \rangle$ sont des valeurs expérimentales.

- $\kappa_{//}$ et $\kappa_{\perp}$ sont des valeurs extrapolées à S = 1.

- L représente la longueur moléculaire calculée à partir des longueurs de liaison et des angles de valence.

- $\langle d \rangle = \frac{1}{2} (d_1 + d_2)$ représente l'épaisseur de la couche de conductivité thermique finie dans la direction parallèle au grand axe moléculaire.

I.4. DISCUSSION.

I.4.1. VARIATION DE $\langle d \rangle$ EN FONCTION DE $\Delta_{\perp} = a - 2R$.

Sur la Fig. (V-2) nous avons porté la variation de $\langle d \rangle$ avec le rayon R en gardant la distance intermoléculaire, a, constante. La dépendance est forte puisque $\langle d \rangle$ varie de près de 70 % pour $\Delta R/R \sim 10$ %.

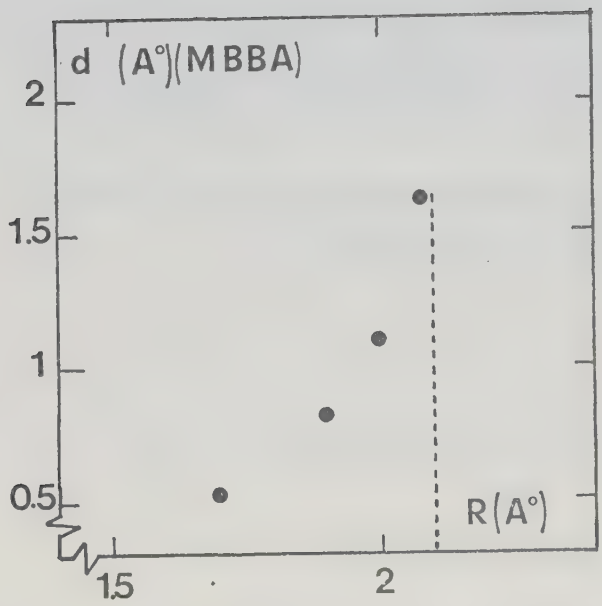


FIG. (V-2)

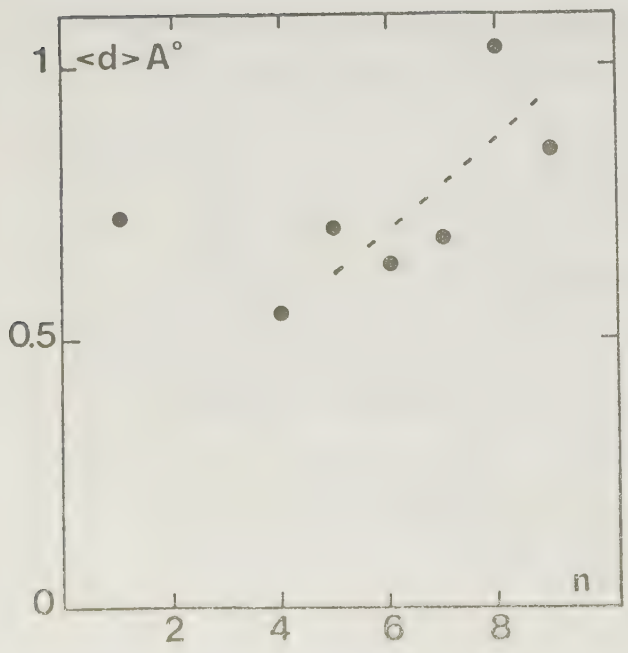


FIG. (V-3)

Le modèle cesse toutefois d'être valable lorsque R tend vers 2,2 Å car alors les surfaces équipotentielles définies en annexe ne se referment plus.

La divergence de $< d >$ n'a donc pas de caractère physique.

I.4.2. VARIATION AVEC LA LONGUEUR DES CHAINES ALIPHATIQUES.

La fig. (V-3) montre la variation de $< d >$ avec la longueur de la molécule. Nous avons choisi pour R une valeur typique de 2 Å. La dépendance est faible puisque $<d>$ n'augmente que de 30 % lorsque la longueur de la chaine est multipliée par 3.

- EN RESUME : d est toujours petit devant L, sa valeur moyenne pour l'ensemble des composés est :

$$< d > = (1,7 \pm 0,6) \text{ Å}$$

si on choisit R = 2 Å et a = 5 Å.

On constate également que $< d >$ n'est pas directement lié à la longueur des chaines aliphatiques. La variation, assez faible, peut s'expliquer assez banalement par le fait que la densité du milieu décroît lorsque la dimension de la molécule croît et que, donc, l'espace intermoléculaire augmente.

I.4.3. DIFFUSIVITE DE LA MATRICE.

La diffusivité moyenne de la matrice, $< \kappa_o >$ ne dépend pratiquement pas de $< d >$ ni de L. Toutefois, la dispersion des résultats est forte :

$$< \kappa_o > = (2 \pm 0,5)\ 10^{-4}\ cm^2\ sec^{-1}$$

Cette valeur est 3 à 4 fois plus faible que la diffusivité thermique des liquides organiques ce qui n'est pas surprenant puisque $<\kappa_o>$ est une valeur calculée qui ne tient compte que de la résistance thermique de contact et non pas de la diffusivité moyenne du milieu.

I.5. CONCLUSION.

Le mode proposé, basé sur l'existence d'une couche à conductivité thermique finie permet d'obtenir des valeurs raisonnables pour $<\kappa_o>$ et $<d>$, relativement indépendantes du type de molécule considérée.

A partir des équations (C. 19 bis) et (C.20) et en utilisant les valeurs de $< d >$ et $<\kappa_o>$ définies plus haut on pourra prévoir les valeurs expérimentales de $\kappa_{//}$ et $\kappa_\perp$ avec une approximation satisfaisante (≈25 %).

Cependant, ce modèle n'est pas exempt de critiques :

1) Il suppose une diffusivité infinie dans la partie centrale de la molécule.

2) Il est purement statique ; les molécules sont supposées immobiles et la transmission de la chaleur est purement diffusive. Dans les fluides denses nous sommes cependant en présence d'une situation où les transports convectifs ne peuvent être négligés. Enskog, le premier a souligné que le transport est convectif entre deux chocs moléculaires et ne devient diffusif que lorsque les molécules entrent en contact.

Nous montrons en annexe C (paragraphe D) que la première hypothèse n'est pas trop dramatique et que si l'on adopte une conductivité finie dans le coeur, celle-ci reste toujours très grande (50 à 200 fois) devant celle de la matrice. Par contre, le modèle reste trop grossier pour pouvoir séparer entre la contribution de la partie centrale et des chaines aliphatiques, puisque la valeur de $< d >$ reste faible devant la longueur moléculaire.

La deuxième critique est beaucoup plus sérieuse et nous allons tenter d'en tenir compte en présentant un modèle dynamique.

II. MODELE CONVECTIF.

Suivant la suggestion de Benguigui[4] nous allons adopter au cas des milieux anisotropes le modèle d'Eyring[5] qui est particulièrement simple et rend bien compte dans les liquides, de la variation de la conductivité thermique avec la température.

II.1. RAPPELS.

Il est bien connu[6] que dans les gaz parfaits la diffusivité thermique κ est une fonction de la vitesse quadratique moyenne des molécules, Ω, et du libre parcours moyen, l, entre deux chocs successifs :

$$\kappa = \frac{\Omega l}{3} \qquad (V\text{-}1)$$

avec $\Omega = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ et où m représente la masse moléculaire.

Eyring a étendu ce modèle au cas d'un fluide composé de molécules de taille finie en supposant que lors d'un choc l'énergie est transmise de manière instantanée entre les centres de gravité des molécules. Ceci conduit à un facteur amplificatif pour la diffusivité thermique qui devient :

$$\kappa = \kappa_{gaz} \left(\frac{V}{V_F} \right)^{1/3} \qquad (V\text{-}2)$$

où V représente le volume moyen occupé par la molécule et V_F est le volume libre par molécule i.e. la différence entre le volume moyen V et le volume géomètrique de la molécule.

Entre deux chocs successifs, l'énergie sera donc transférée sur une distance moyenne $l = V^{1/3}$. Compte-tenu de (V-1) et (V-2) nous pouvons donc écrire :

$$\kappa = \frac{1}{3}\ \Omega gaz\ \left(\frac{V}{V_F}\right)^{1/3} = \frac{l^2}{3V_F^{1/3}}\ \Omega gaz \qquad (V-3)$$

II.2. EXTENSION AUX MESOPHASES.

Nous allons adapter l'expression ci-dessous au cas d'un milieu anisotrope constitué de bâtonnets rigides (Fig. (V-4)) en rendant le volume libre anisotrope.

L'énergie est transportée par convection sur une distance $\Delta_{//} = V_F^{1/3}$, parallèlement au grand axe de la molécule et sur une distance $\Delta_{\perp} = V_F^{1/3}{}_{(\perp)}$ dans la direction perpendiculaire.

Les molécules mesogènes ont des structures complexes et il n'est pas évident qu'on puisse considérer que lors d'un choc, l'énergie soit transmise instantanément sur toute leur longueur, nous en tiendrons compte en écrivant que :

$$V_F^{1/3} = \begin{cases} d_{//} > \Delta_{//} & \text{dans la direction // grand axe} \\ d_{\perp} > \Delta_{\perp} & \text{dans la direction } \perp \text{ grand axe} \end{cases} \qquad (V-4)$$

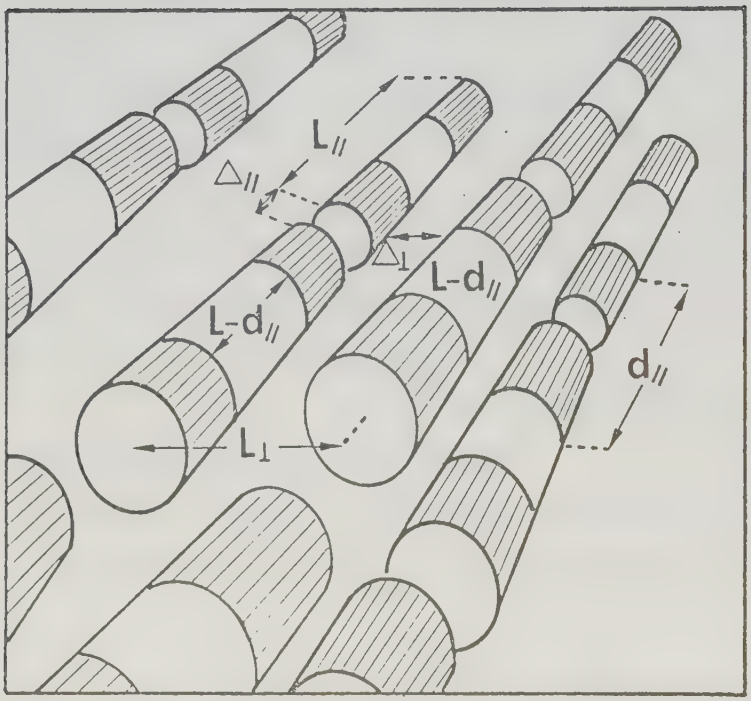


FIG. V-4

Définition des symboles utilisés dans le formalisme d'Eyring adapté au cas des cristaux liquides.

Dans ces conditions (V-3) devient:

$$\kappa_{//} = \frac{L^2}{3d_{//}} \quad \Omega_{gaz}$$

Comme

$$l = L_{//} + \Delta_{//} \sim L_{//} \text{ puisque } \Delta_{//} << L_{//}$$

on peut encore écrire :

$$\kappa_{//} = \frac{L_{//}^2}{3\, d_{//}} \quad \Omega_{gaz} \qquad \text{(V-5a)}$$

et par un raisonnement similaire :

$$\kappa_{\perp} = \frac{L_{\perp}^2}{3\, d_{\perp}} \quad \Omega_{gaz} \qquad \text{(V-5b)}$$

II.3. RESULTATS OBTENUS.

Les valeurs de $d_{//}$ et $d_{\perp}$ calculées à l'aide des équations (V-5) sont regroupées dans le tableau (V-2). Nous avons fixé $L_{\perp} = 5$ Å. On observe que :

1 - la valeur de $d_{\perp}$ est pratiquement constante quelque soit la molécule :

$$\hat{d}_{\perp} = (1,2 = 0,3) \text{ Å}$$

Cette valeur est comparable à l'amplitude des déplacements transversaux observés aux R.X. par Doucet dans la phase S_B du TBBA[7].

TABLEAU IV-2

Nom	Masse	T	Tc	T/Tc	S	$\langle \kappa_{\parallel} \rangle$	$\langle \kappa_{\perp} \rangle$	$\kappa_{\parallel}$	$\kappa_{\perp}$	$d_{\parallel}$	L	$d_{\perp}$
PAA1	258	121.6	135.0	0.967	0.57	11.00	6.50	13.26	5.37	8.28	19.32	1.37
PAA4	342	117.6	131.7	0.965	0.57	12.00	5.50	15.27	3.67	11.98	26.82	1.64
PAA5	370	110.0	123.0	0.967	0.57	12.00	6.00	15.02	4.49	13.85	29.32	1.35
PAA6	398	113.6	129.0	0.962	0.57	13.00	6.00	16.52	4.24	14.37	31.82	1.38
PAA7	426	111.6	124.0	0.969	0.56	12.80	6.00	16.36	4.22	16.27	34.32	1.34
PAA8	454	116.0	126.0	0.975	0.54	15.40	8.60	19.26	6.07	15.50	36.82	0.83
PAA9	482	117.0	122.0	0.987	0.50	12.30	5.50	16.17	4.57	20.46	39.32	1.17
MDDA	267	34.0	45.0	0.965	0.57	13.30	7.50	16.22	6.04	6.67	20.60	1.06
BBCA	365	70.0	79.0	0.974	0.54	11.90	5.50	15.53	3.68	13.95	30.66	1.57
CBCCA	334	88.0	105.0	0.948	0.60	13.50	6.60	16.57	5.07	11.52	27.78	1.22
DIPHEN	249	25.0	34.0	0.971	0.55	12.50	7.90	15.01	6.65	7.12	20.27	0.98
TERPHE	325	163.0	229.0	0.869	0.70	13.60	5.90	15.80	4.80	10.80	24.89	1.44
DOBCP	631	114.0	166.5	0.881	0.90	24.80	7.80	26.66	7.17	17.16	48.98	0.65

Les valeurs calculées de $d_{\perp}$ du Biphenyl et DOBCP sont probablement trop faibles car il aurait fallu prendre la valeur de L qui tient compte de l'association en dimères de ces molécules (cf; IV-

2 - Les valeurs de $d_{//}$ ne sont pas négligeables devant les longueurs moléculaires L et passent de 8 Å dans le cas de PAA_1 à 20 Å pour le PAA_9. $d_{//}$ augmente avec la longueur des chaines.

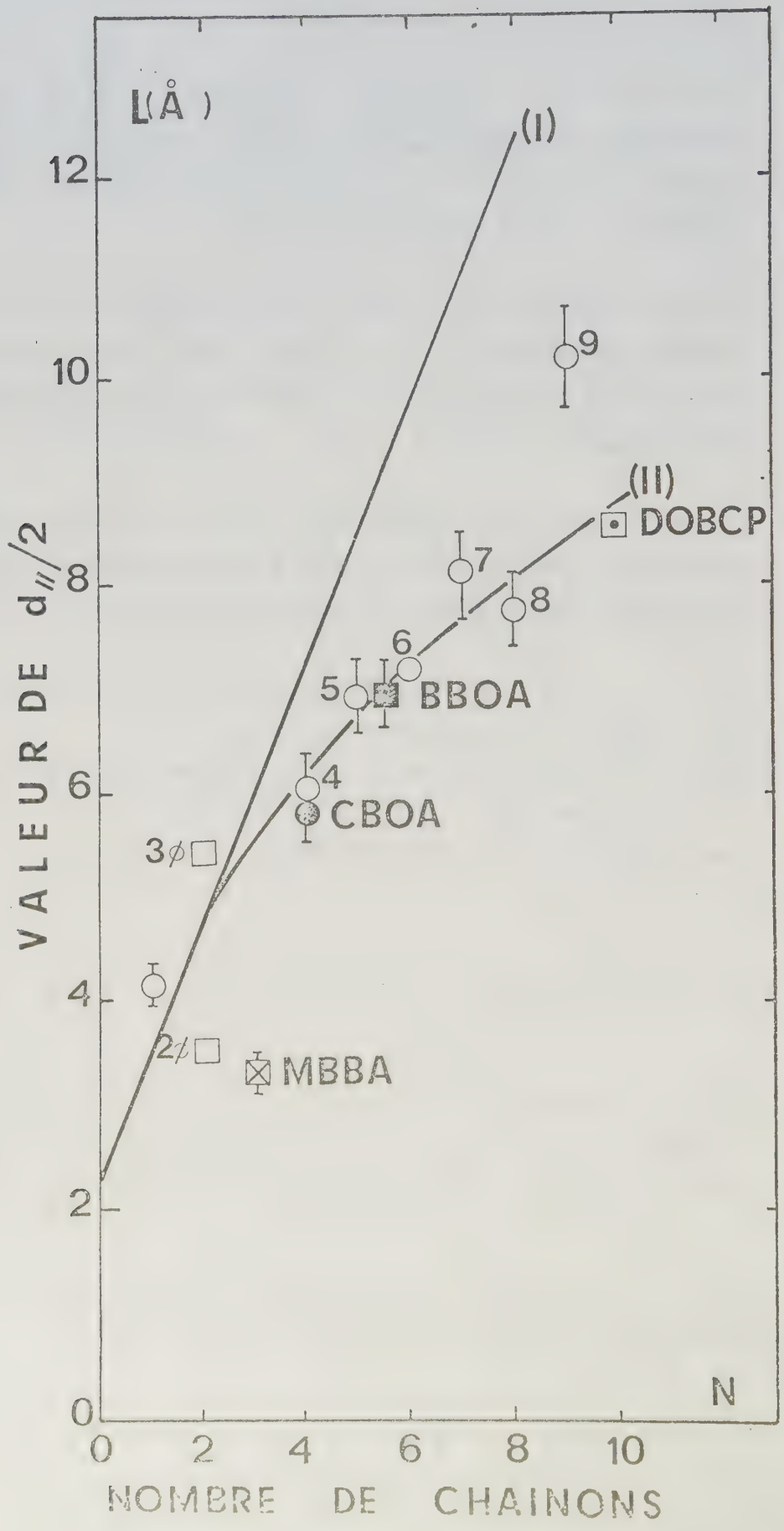
Nous avons porté (figV-5) pour chaque molécule, $d_{//}/2$ en fonction de N (nombre de chainons dont est constituée la chaine aliphatique correspondante.+).

Pour comparaison, nous avons porté sur la même figure les longueurs calculées :
1) - pour une chaine étendue et configuration trans (l_1 (N))
2) - pour une chaine à rotation libre mais dont les angles de valence sont fixés. On montre que dans ce cas :

$$l_2(N) = \left[l_o \frac{2\ (\mu^N - 1) + N\ (1 - \mu^2)}{(\mu - 1)^2} \right]^{1/2} + R_H \qquad \text{(V-6)}$$

où l_o = longueur d'un chainon (1.54 Å), $\mu = -\cos\alpha$, α étant l'angle de valence ($\alpha = 109{,}28°$) et R_H = 2,3 Å représente le rayon de Van der Waals de l'hydrogène du groupement methyl

+ *Pour des molécules asymètriques dont les chaines sont composées respectivement de N_1 et N_2 chainons : $N = 1/2\ (N_1 + N_2)$.*


L(Å)
(I)
(II)
DOBCP
BBOA
CBOA
MBBA
3φ
2φ
9
7
8
6
5
4
N
VALEUR DE $d_{//}/2$
NOMBRE DE CHAINONS
0
2
4
6
8
10
12

On constate un bien meilleur accord avec nos résultats dans le cas 2, ce qui malheureusement est irréaliste car les mesures aux R.X. montrent que c'est le modéle 1 qui est conforme à la réalité.

Il apparait donc que $d_{//}$ ne représente pas la longueur de la chaine aliphatique.

A partir de l'accord expérimental entre $d_{//}/2$ et $l_2(N)$ on peut proposer un moyen empirique mais commode de calcul de la diffusivité thermique d'une mésophase :

Pour obtenir les valeurs de $\kappa_{//}$ et $\kappa_{\perp}$ (à S = 1) on prendra dans les expressions (V-5) :

$$d_{//} = 2\, l_2(N)\ \text{Å}$$

$$d_{\perp} = 1.2\ \text{Å}$$

Le tableau V-3 permet de comparer les résultats ainsi obtenus avec les valeurs expérimentales extrapolées à S = 1. L'erreur $d\,\kappa_{//}$ et $d\,\kappa_{\perp}$ entre les valeurs calculées, κ''cal et $\kappa^{\perp}$ cal, et les valeurs expérimentales, κ''ex et $\kappa^{\perp}$ ex, est, pour la plupart des composés, inférieure à 20 %.

II.4. DISCUSSION.

Le modèle d'Eyring suppose :

1) - Un échange de chaleur avec une vitesse infinie lorsque les molécules sont en contact (échange diffusif).

2) Un échange de chaleur avec une vitesse finie sur le trajet séparant les molécules entre deux chocs successifs (échange convectif).

TABLEAU V-3

NOM	<N>	$\kappa^{\prime\prime}$cal	$\kappa^{\prime\prime}$mes	$\Delta\kappa^{\prime\prime}$(%)	$\kappa^{\perp}$cal.	$\kappa^{\perp}$mes	$\Delta\kappa^{\perp}$(%)	d(N)/2
PAA1	1.0	14.4	13.3	8.8	5.7	5.4	5.4	3.8
PAA4	4.0	14.8	15.3	-3.2	4.9	3.9	26.5	6.2
PAA5	5.0	15.4	15.0	2.8	4.7	4.5	3.6	6.7
PAA6	6.0	16.4	16.5	-0.7	4.5	4.2	6.3	7.2
PAA7	7.0	17.3	16.4	5.8	4.3	4.2	3.0	7.7
PAA8	8.0	18.4	19.3	-4.4	4.2	6.7	-36.5	8.1
PAA9	9.0	19.5	16.2	20.5	4.1	4.6	-9.9	8.5
MBBA	3.0	19.8	16.2	-39.8	4.9	6.0	-18.8	5.5
BBOA	5.5	15.5	15.5	-0.3	4.4	3.7	20.4	7.0
CBOOA	4.0	15.4	16.6	-6.9	4.8	5.1	-6.1	6.2
DIPHEN[+]	2.0	11.2	15.0	-25.4	5.0	6.6	-24.7	4.8
TERPHE	2.0	17.9	15.8	13.1	5.3	4.8	10.4	4.8
DOBCP[++]	10.0	25.2	26.1	-3.2	3.6	7.2	-50.0	8.9

+ La valeur importante de $\Delta D\%$ pour le diphenyl est probablement dûe à la mauvaise estimation de L. Si on admet une dimérisation (Chap. IV) alors les longueurs de Biphenyl et du Terphenyl deviennent comparables il en est de même pour les valeurs de $\Delta\kappa^{\prime\prime}\%$.

++ Le même type de raisonnement permet d'interpreter la valeur élevée de $\Delta(\kappa_i)\%$ pour le DOBCP (chap. IV paragraphe II.4) puisque lorsque $L_\perp$ augmente de 10% $\Delta\kappa^{\perp}$diminue du double.

L'application de ce modèle à nos résultats expérimentaux oblige toutefois à admettre que l'échange de la chaleur à vitesse finie se fait sur une distance $d_{//}$ très grande devant la distance intermoléculaire $\Delta_{//}$. Il faut donc admettre que :

1 - soit le modèle est à rejeter,
2 - soit que l'interpénétration des molécules, au niveau des chaines, est beaucoup plus importante, ce qui est infirmé par les résultats expérimentaux aux R.X.
3 - soit, enfin, que lors d'un choc le transfert instantané de l'énergie n'a lieu que sur une partie centrale de la molécule de longueur $(L - d_{//}/2)$. Sur la distance $d_{//}$ qui sépare les deux parties centrales consécutives le transport n'aurait donc lieu qu'avec une vitesse finie.

Dans le langage du modèle précédent ; la molécule est supra sur une distance $L - d_{//}$ et de conductivité finie sur une longueur $d_{//} - \Delta_{//}$.

Il est difficile de trancher de façon définitive entre les points 1 et 3. Il nous semble à ce stade que ce modèle d'Eyring adapté au cas des C.L. permet en première approximation de distinguer entre la contribution des chaines et celle du coeur de la molécule, ce qui est physiquement satisfaisant. Il donne aussi un moyen commode et relativement précis de calcul des valeurs absolues de conductivité thermique dans les C.L.

CONCLUSION.

Les modèles heuristiques proposés permettent d'évaluer les coefficients de la diffusivité thermique à partir des dimensions moléculaires :

- Le modèle du type conductif néglige complétement la contribution convective au transfert de l'énergie dûe au déplacement des molécules entre les chocs. Dans ces conditions, la molécule entière est supposée être parfaitement conductrice et la résistance thermique du milieu est dûe à la résistance thermique de contact qui apparait du fait de la rupture de l'impédance acoustique sur les bords de la molécule. L'accord avec les valeurs expérimentales est de 20 à 25 % dans la plupart des cas.

- Le modèle Eyring-Benguigui contrairement au précédent tient compte de la contribution convective. Il permet également de distinguer entre les contributions des chaines et celles du coeur de la molécule à condition d'admettre d'une façon empirique que le transport d'énergie à vitesse finie se fait sur une longueur correspondante à la conformation des chaines dites en rotation libre. La description manque de bases physiques, toutefois, les formules obtenues, relativement simples, permettent d'estimer a priori les valeurs de la diffusivité à 20 % près.

Pour des fluides isotropes, il existe évidemment des modèles plus élaborés. La plupart d'entre-eux

sont du "type Boltzmann", et tiennent compte à la fois des contributions diffusives et convectives au transport d'énergie. Ils ne peuvent cependant que difficilement être étendus au cas des cristaux liquides. La mécanique statistique déjà ardue dans les fluides isotropes devient encore plus critique lorsque la forme des molécules est anisotrope. A notre avis, tant que le fluide réél à l'équilibre ne sera pas décrit d'une manière satisfaisante, il est illusoire d'espèrer une théorie des phénomènes de transport ayant autant de succès que celle de Chapmann-Enskog pour les fluides de faible densité.

- REFERENCES -

1) Voir par exemple : Z. HASHIN : J. Comp. Mater. 2, 284 (1968)
ou
R.E. MEREDITH et C.W. TOBIAS : Jr. App. Phys. 31, 1270 (1960)

2) R.L. HAMILTON et O.K. CROSSER : Ind. Eng. Fundament. 1,187 (1962)
ou
F.C. CHEN, L.C. CHOY et K. YOUNG : J. PhysD : App. Phys. 9, 1571 (1976)

3) Voir par exemple : Y. ROCARD : "Electricité" Masson Paris(1956)

4) BENGUIGUI Communication privée

5) Voir par exemple : J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTISS et R.B. BIRDS: "Molecular Theory of Gases and Liquids" J. WILEY and Sons N.Y. CHAPMAN and HALL Ltd. London (1954)

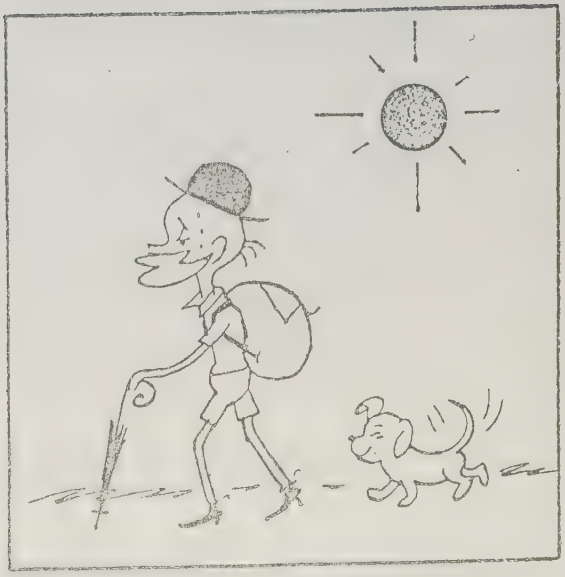
6) Voir par exemple : C. KITTEL : "Introduction to Solid State Physics" p. 186 ou la référence (5) p. 12

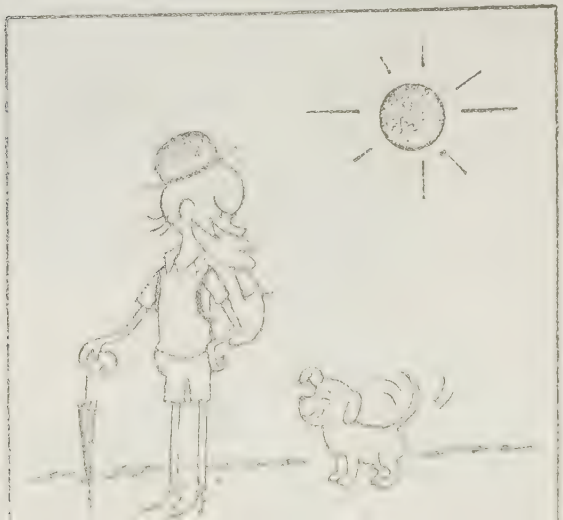
7) DOUCET : These es Sciences Université-Paris-Sud-Orsay (1978)

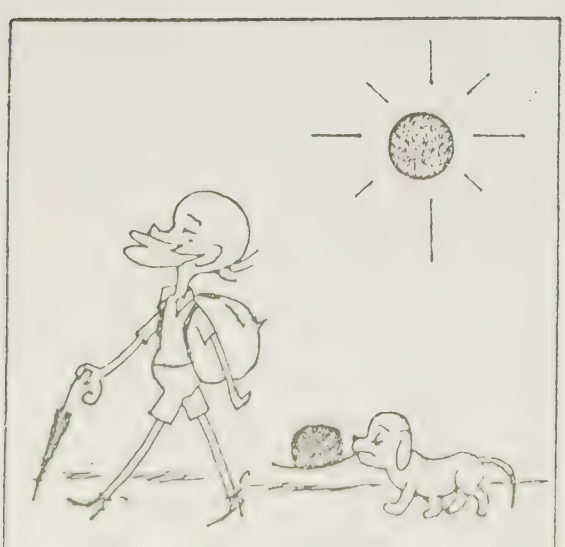
8) M.H. BENOIT : J. Chem. Phys. 44, 18, (1947).

VI

TRANSPORT DE MATIERE







I - INTRODUCTION

Les molécules mésogènes sont souvent photochromes : leurs propriétés optiques évoluent sous l'effet de la lumière. Dans un échantillon de cristal liquide, éclairé par un système de franges, apparaît une distribution périodique des molécules photoexcitées qui agit comme un réseau de diffraction. Ce réseau va relaxer avec une constante de temps qui dépendra de la vitesse de diffusion des molécules. On peut en déduire facilement la valeur du coefficient de diffusion de translation dans une direction perpendiculaire aux franges. Remarquons ici que les temps de relaxation du réseau de concentration sont de 2 à 3 ordres de grandeur supérieurs à ceux de relaxation thermique envisagés dans les chapitres précédents. Il est donc légitime de traiter séparément ces deux problèmes. Contrairement à la diffusivité thermique, nous n'envisageons pas ici une étude systématique de diffusion de masse dans les diverses mésophases. Nous voulons simplement, en utilisant des composés pour lesquels les valeurs de D ont été mesurées par ailleurs de montrer la "faisabilité" de la méthode. Pour cela, nous avons choisi de mesurer les coefficients $D_{\parallel}$ et $D_{\perp}$ des molécules de rouge de méthyle (M.R.) ainsi que celles de MBBA, dans une phase nématique orientée.

II - PHOTOCHIMIE DU ROUGE DE METHYLE ET DU M.B.B.A.

Une molécule photoexcitée cédera, pratiquement instantanément, une partie de son énergie au milieu ambiant, l'autre pourrait être utilisée à former des complexes intermédiaires à plus ou moins longue durée de vie.
Dans le cas du R.M. et du M.B.B.A. qui possèdent une double liaison du type X=N (X = N ou CH) l'excitation

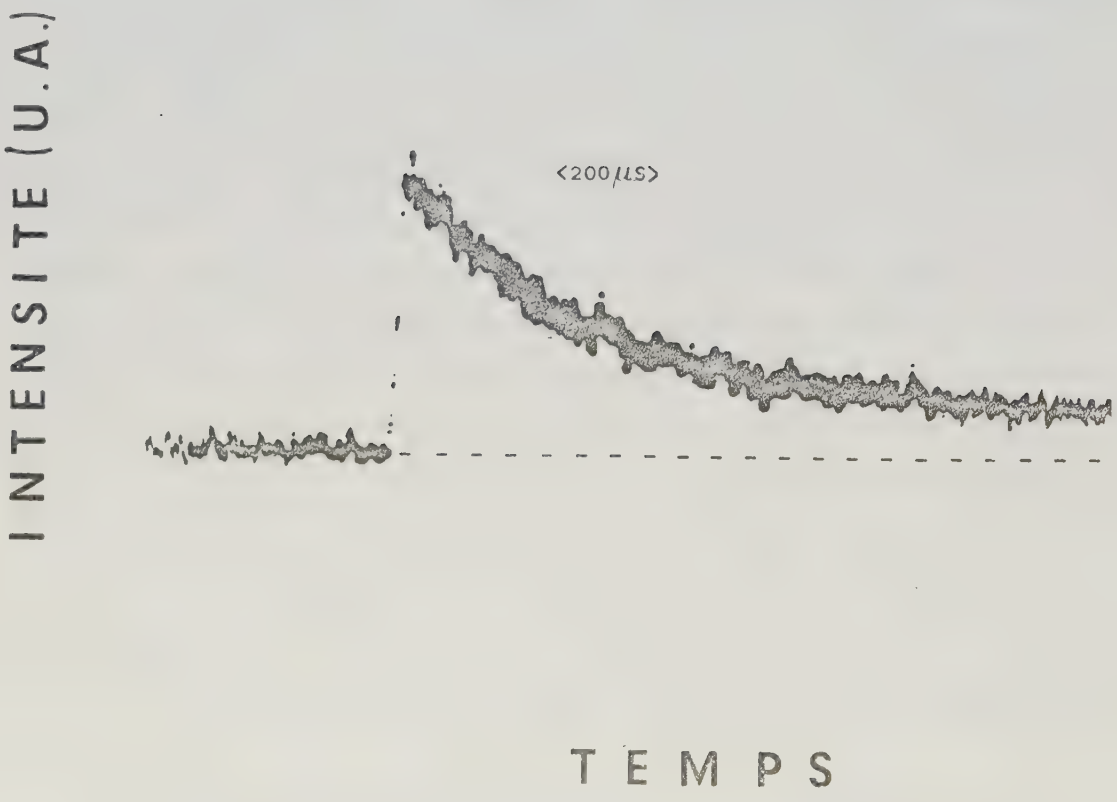


FIG. VI-1

Variation d'intensité diffracté par le réseau thermique. On remarque qu'au lieu de relaxer vers zéro l'intensité tend vers une valeur supérieure au bruit et qui semble constante dans le domaine temporel considéré.

optique induit une isomérisation de l'état trans vers l'état cis thermiquement instable [1].
Nous avons mesuré les temps caractéristiques de relaxation vers l'état trans ils sont de 64 sec. pour le rouge de méthyle (CHAP. III;I-2.5) et de 0.6 sec. pour M.B.B.A. (voir CHAP. VI;V-2.2).

III - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Il est identique à celui utilisé pour la mesure des coefficients de diffusivité thermique et nous renvoyons le lecteur au chapitre III pour sa description détaillée.

IV - ANALYSE DES RESULTATS

Elle est identique à celle que nous avons présentée au chapitre III, il suffit de remplacer dans les équations la température T par la concentration C et le produit ρC_p par 1. Dans ces conditions, l'équation II-8 devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad \text{VI-1}$$

Dont la solution :

$$C(x,t) = Co \exp(-t/\tau) \qquad \text{VI-2}$$

décrit la relaxation du réseau de concentration avec un temps caractéristique τ qui est grand devant celui du réseau thermique, τ_{TH}. Ceci est bien mis en évidence dans la fig. IV-1 où le signal "massique" apparaît comme une ligne de base non nulle alors que le signal "thermique" décroît exponentiellement. Dans l'analyse de signal massique, on peut donc négliger la contribution thermique.

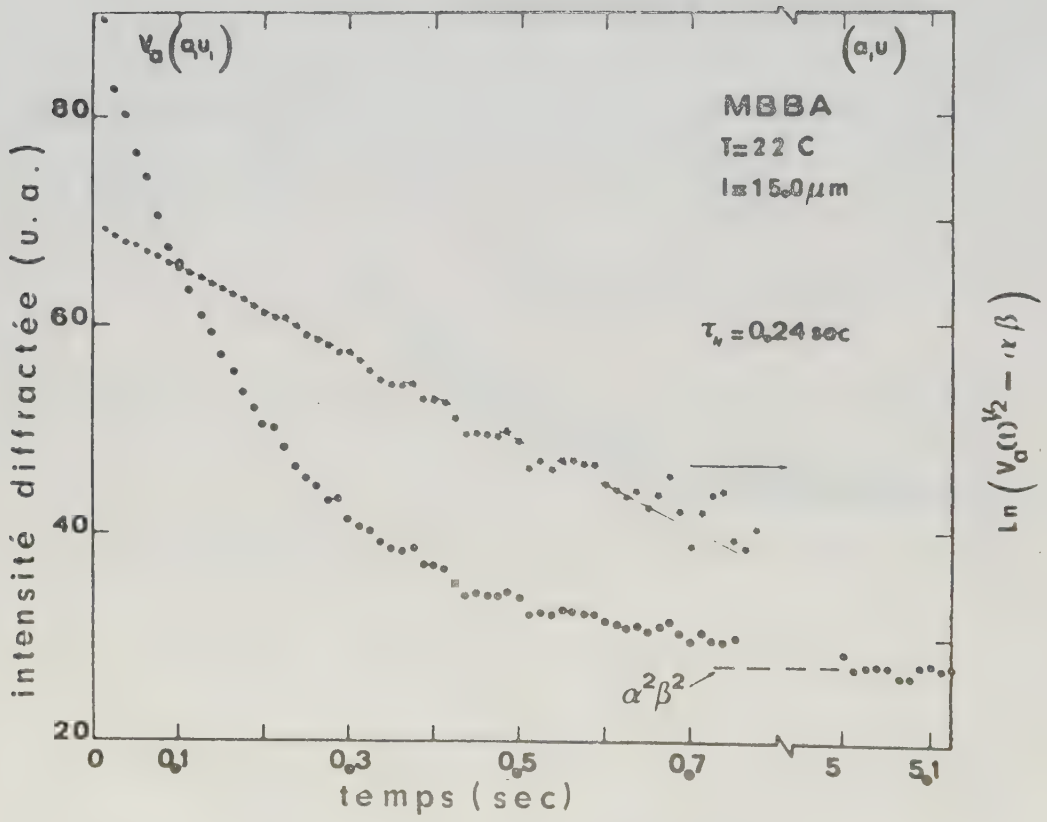


FIG. VI-2

Axe gauche : Variation de voltage de sortie du phototube en fonction du temps (μ=1) obtenu sur le multicanal après 10^2 impulsions.

Axe droit : Tracé semilogarithmique.

Le traitement des données a été décrit au cha. III.

Il n'en est pas de même pour la constante de temps de relaxation intramoléculaire de l'état photo-excité, τ_R, qui peut être du même ordre de grandeur que le temps de relaxation du réseau dû à la diffusion ; Dq^2, particulièrement pour grandes valeurs de q. Dans ces conditions, on écrira :

$$\tau^{-1} = Dq^2 + \tau_R^{-1} \qquad \text{VI-3}$$

Le signal aux bornes du P.M. décroîtra en fonction du temps suivant III-15 fig. VI-2.

$$N(t) = G\left[A_R \exp(-t/\tau) + \mu E_B\right] + (1 - \mu)^2 E_B^2$$

où N(t) est le nombre d'impulsions photoélectriques recueillies dans la résistance de charge du P.M.

V - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons mesuré les coefficients de diffusion des molécules du rouge de méthyle (R.M.) et M.B.B.A. dans un échantillon orienté de cristal liquide nématique (M.B.B.A.).

V-1 DIFFUSION DU R.M. DANS M.B.B.A.

Sur la fig. (VI-3) nous avons porté la variation du temps de relaxation τ_m en fonction de l'inverse du vecteur d'onde du réseau q^{-2}, pour une puissance de laser d'excitation de P_E = 200 mW et de lecture $P_L = 8\ 10^{-2}$mW.
On y distingue deux régimes différents :
Pour des faibles valeurs de q^{-2} les temps de relaxation des réseaux $\tau_{\parallel}$ et $\tau_{\perp}$ sont proportionnels à q^{-2} ce qui est bien en accord avec un processus diffusif.

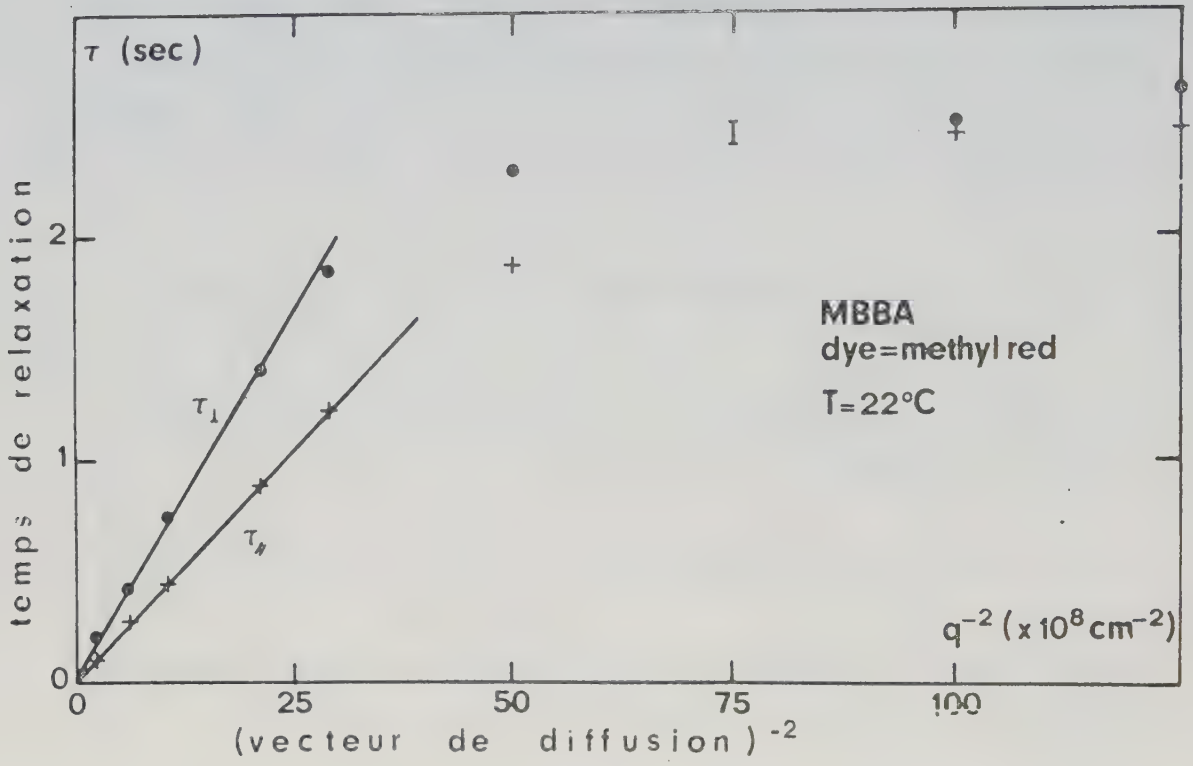


FIG. VI-3

Variation de $\tau_{//}$ et $\tau_\perp$ avec q^{-2}. (L'interfrange varie entre 5 et 200 µm) Pour des valeurs de q^{-2} importantes $\tau_{//}$ et $\tau_\perp$ tendent vers τ_A indépendant de la géométrie du système.

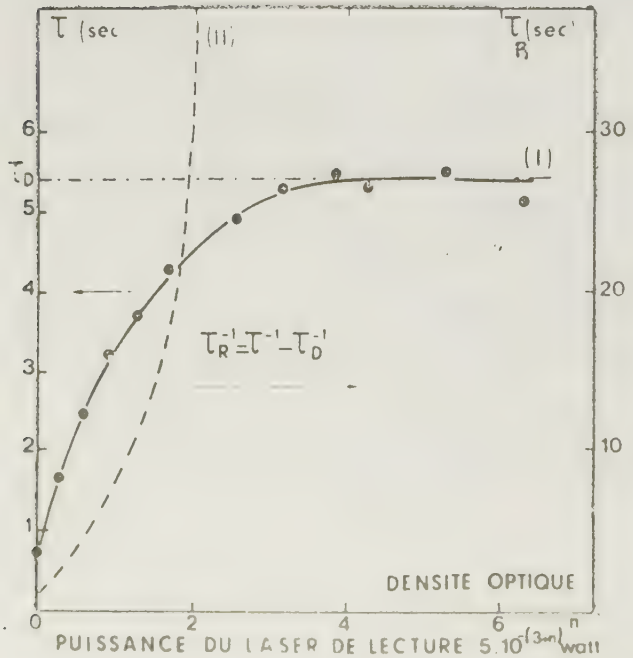


FIG. VI-4

Variation des temps de relaxation en fonction de la puissance du laser de lecture PL. Courbe (I) temps de relaxation du réseau : il tend vers τ_D temps de relaxation par diffusion lorsque P_L decroît. Courbe (II) variation du temps de desexcitation assisté τ_A en fonction de la puissance PL.

Pour des valeurs de q^{-2} plus importantes $\tau_{\parallel}$ et $\tau_{\perp}$ tendent vers une valeur commune $\tau_R \simeq 2,5$ sec. Comme celle-ci est indépendante de la géométrie du système et de l'interfrange, il est tentant d'y voir une constante de relaxation intramoléculaire de l'état photoexcité du R.M. Nous sommes donc dans le cas où le temps de l'excitation est comparable à Dq^2.
L'analyse des résultats suivant la relation VI-3 conduit à[x]

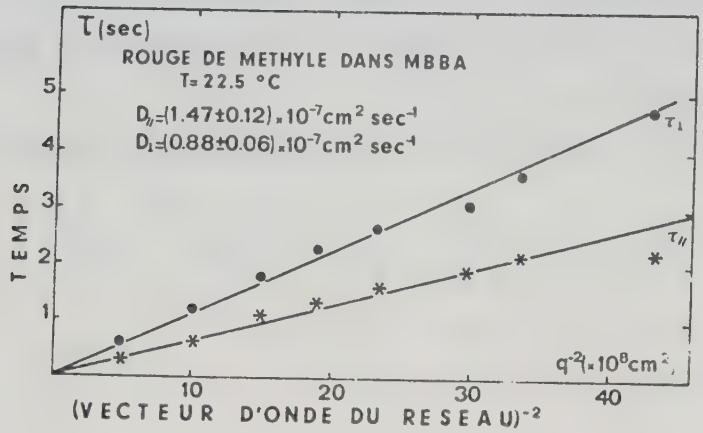
$$D_{\parallel} = (1,7 \pm 0.2)\ 10^{-7}\ cm^2 sec.^{-1}$$
$$D_{\perp} = (0.98 \pm 0.01)\ 10^{-7}\ cm^2 sec.^{-1}$$
$$\tau_R = 4\ sec.$$

V-1.1 VARIATION DE τ_R AVEC LA PUISSANCE DU LASER DE LECTURE

Dans le domaine ou τ varie linéairement avec q^{-2} nous avons étudié l'influence de la puissance du laser de lecture, P_L sur τ. Fig. (VI-4). On constate que τ croît lorsque P_L décroît pour atteindre une valeur limite $\tau_D = 5,2$ s. Cette dépendance peut être comprise si l'on admet que le temps de désexcitation des molécules est une fonction de P_L. Aux fortes puissances lumineuses, ce temps devient très court et domine le processus de relaxation. Aux faibles puissances, au contraire, il devient très grand et la relaxation est dominée par le temps de diffusion de masse $\tau_D = (Dq^2)^{-1}$. Connaissant τ_D, il est possible

---

[x] Ces résultats sont inférieurs, d'un facteur 1,4 à ceux de la référence (1bis). La différence provient d'une erreur d'analyse des résultats expérimentaux. Les courbes de la fig. 3 de la réf. (1bis) ayant été ajustées à l'aide de la relation $\tau = Dq^2$ au lieu de la relation (VI-3).


τ (sec)
ROUGE DE METHYLE DANS MBBA
T= 22.5 °C
D//=(1.47±0.12)×10⁻⁷cm² sec⁻¹
D⊥=(0.88±0.06)×10⁻⁷cm² sec⁻¹
τ⊥
τ//
TEMPS
1
2
3
4
5
10
20
30
40
q⁻²(×10⁸cm²)
(VECTEUR D'ONDE DU RESEAU)⁻²

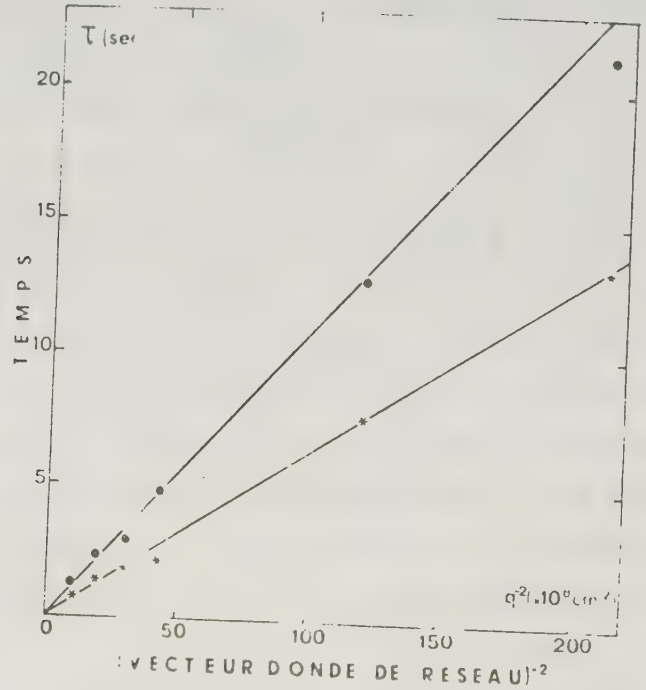

τ (se
TEMPS
0
5
10
15
20
50
100
150
200
(VECTEUR DONDE DE RESEAU)⁻²

FIG. VI-5

de déduire τ_R pour chaque valeur de P_L à partir de nos valeurs expérimentales pour :

$$\left[\tau_R(P_L)\right]^{-1} = \tau^{-1} + \tau_D^{-1}$$

ce que nous avons fait sur la fig. (VI-4)(Courbe II)
On remarque que pour $P_L = 810^{-2}$mW (n = 1.8) correspondant à un flux de $\simeq$ 0,11 W/cm² on retrouve pour τ_R la valeur de la fig. (VI-3). Pour des valeurs de P_L inférieures à 510^{-5} watt, τ_R croît très rapidement pour atteindre sa valeur limite $\simeq$ 64 sec mesurée indépendamment à l'aide d'un spectrophotomètre, c'est-à-dire dans des conditions de flux lumineux suffisamment faible pour ne pas perturber la mesure.

Dans des conditions où τ_R est grand ($P_L \leqslant 5.10^{-4}$ mW, i.e. 710^{-5}W/cm²) nous avons remesuré la variation du temps de relaxation en fonction de q^{-2} (FIG. VI-5). Contrairement aux résultats de la FIG. VI-3, les temps de relaxation des réseaux $\tau_{\parallel}$ et $\tau_{\perp}$ restent proportionnels à q^{-2}, pour des valeurs de q^{-2} supérieures à $100x10^{8}$cm^2
A partir des pentes des droites, on déduit à 22.5°C :

$$D_{\parallel} = (\tau_{\parallel} q^2)^{-1} = (1,47 \pm 0.12) \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ sec.}^{-1}$$

$$D_{\perp} = (\tau_{\perp} q^2)^{-1} = (0,88 \pm 0,06) \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ sec.}^{-1}$$

V-2 DIFFUSION DES MOLECULES DE M.B.B.A. PUR

V-2.1 CONDITIONS EXPERIMENTALES

Nous avons utilisé comme excitation la raie U.V. à 3500 Å d'un laser Kr^+ ionisé. Pour des puissances comprises entre 40 et 140 mW l'intensité de la tache diffractée décroît

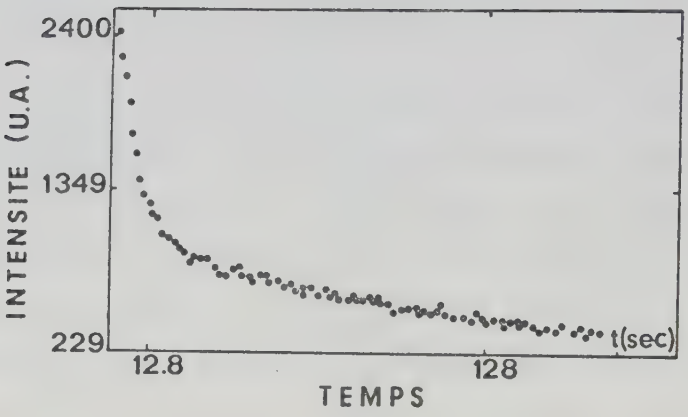


FIG. VI-6

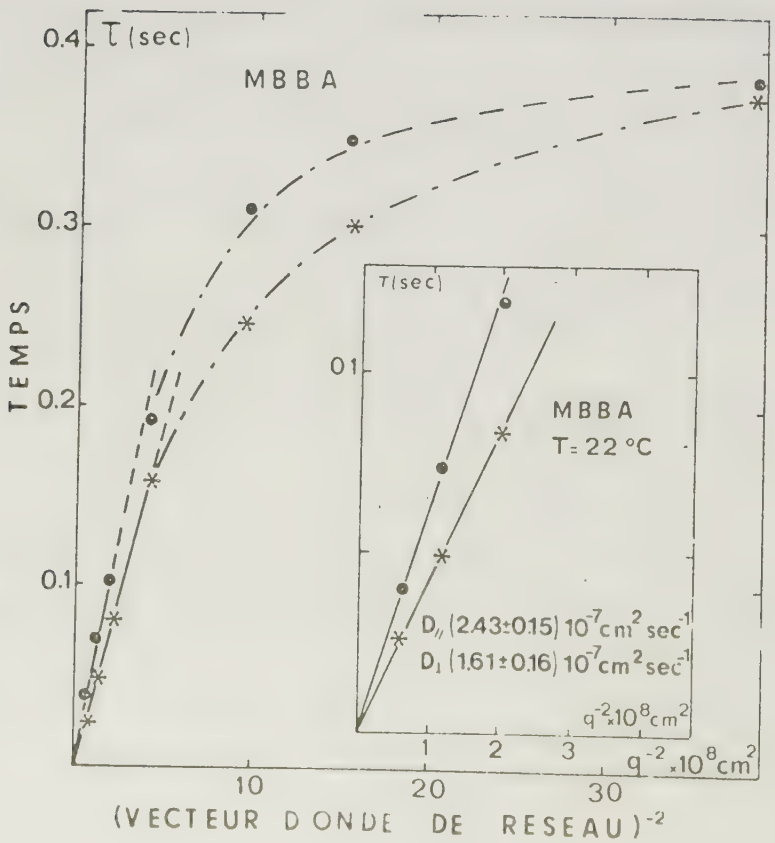


FIG. VI-7

avec une double constante de temps (FIG. VI-6). Seul le temps long varie avec q. Le temps court, lui n'en dépend pas et ne peut donc être attribué à un processus diffusif. Pour des puissances inférieures à 40 mW l'intensité de la tache diffractée décroît avec une seule constante de temps qui dépend de q^{-2}. Nous avons également vérifié, que pour ces puissances d'excitation, cette constante de temps restait indépendante de la puissance du laser de lecture jusqu'à une valeur de 5 mW soit un flux de 0,7 W/cm². Nous avons donc choisi comme puissances d'utilisation : 40 mW pour le laser d'excitation et 5 mW pour celui de lecture.

V-2.2 RESULTATS

La FIG (VI-7) montre la variation des temps de relaxation $\tau_{\parallel}$ et $\tau_{\perp}$ en fonction de q^{-2}. Comme dans le cas du R.M. (FIG. VI-3), on distingue une zone linéaire et une zone plateau. L'ajustement des résultats avec la relation VI-3 donne :

$$D_{\parallel} = (2,4 \pm 0.25)10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ sec.}^{-1}$$

$$D_{\perp} = (1,56 \pm 0.17)10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ sec.}^{-1}$$

$$\tau_R = 0,6 \pm 0,13 \text{ sec.}$$

VI - DISCUSSION DES RESULTATS

VI-1 VARIATION AVEC LA TEMPERATURE

Si l'on suppose que la diffusion de masse est un processus thermiquement activé, on peut écrire :

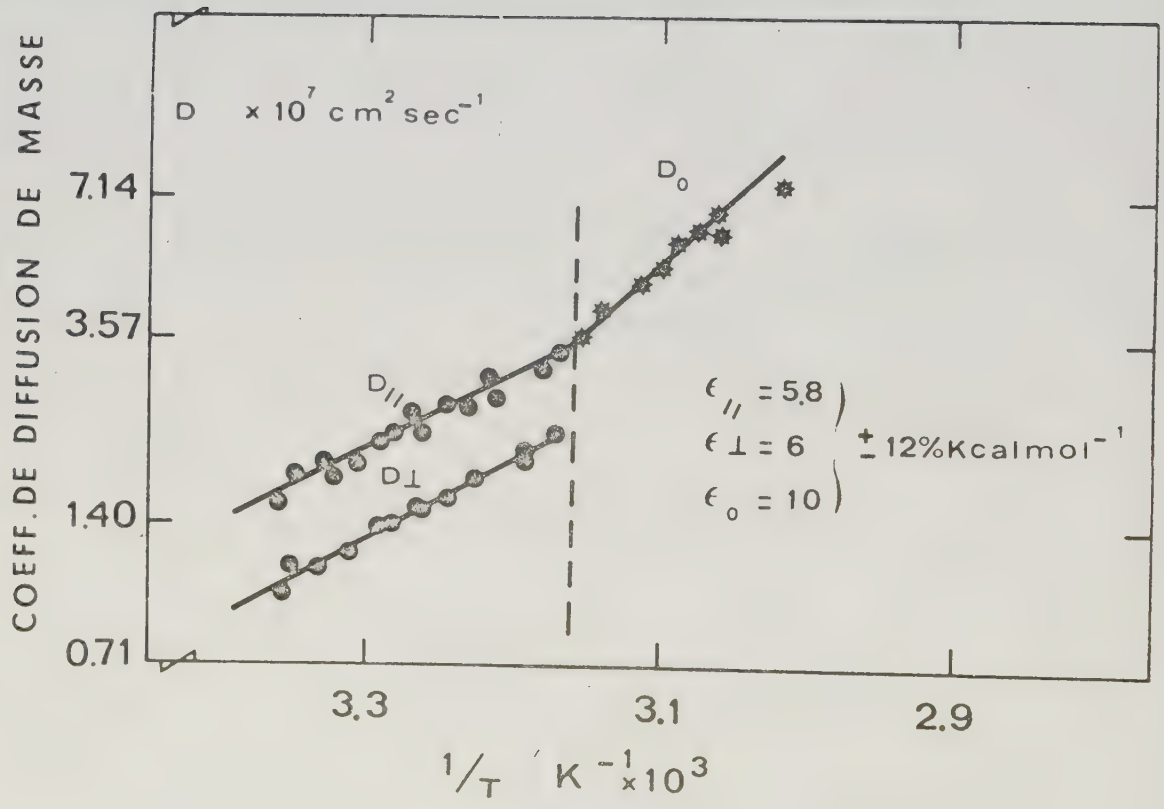

COEFF. DE DIFFUSION DE MASSE
D x 10^7 cm^2 sec^-1
7.14
3.57
1.40
0.71
D0
D//
D⊥
ε// = 5.8
ε⊥ = 6
ε0 = 10
± 12% Kcal mol^-1
3.3
3.1
2.9
1/T K^-1 x 10^3

FIG. VI-8

$$D = D_o \exp(-E/KT)$$

où E = énergie d'activation, k = la constante de Boltzmann et T = température.
A partir des résultats de la FIG.(VI-8), il est possible de déterminer les différentes valeurs de E :

$$E_{\parallel} = 5,8 \pm 0,7$$

$$E_{\perp} = 6 \pm 0,8 \quad \text{Kcal (mol.)}^{-1}$$

$$E_o = 10 \pm 1,5$$

Ces valeurs sont en bon accord avec celles qui furent déterminées par RMN ($E_{\parallel}$ 5 et $E_{\perp}$ = 5.4 K cal/mol.) dans un échantillon de M.B.B.A. partiellement dénaturé [2]. Pour la phase isotrope, les valeurs de la littérature [2,3] varient entre 4,5 et 13,9 K cal/mol.

VI-2 COMPARAISON AVEC D'AUTRES TECHNIQUES DE MESURE

Il existe peu d'études systématiques concernant les coefficients de diffusion de masse dans les phases nématiques. Le tableau VI-1 contient les principaux résultats obtenus dans les phases nématique et isotrope du M.B.B.A. à l'aide de différentes techniques.

VI-2.1 LES NEUTRONS

La détermination de la diffusion de masse se fait par mesure de la diffusion incohérente des neutrons. Les spectres obtenus s'écrivent comme un produit de convolution entre les spectres de translation (T) de rotation (R) et de vibration (V) :

TABLEAU VI-1

METHODE EXPERIMENTALE	MARQUEUR UTILISE	x 10^7 cm^2 $sec.^{-1}$			Valeurs calculées à partir des valeurs expérimentales pour MBBA pur (Cohen-Turnbull)	
		D_o	$D_{//}$	$D_\perp$		
NEUTRONS[5]	MBBA	50	-	-	$D_{//}^{MBBA}$	$D_\perp^{MBBA}$
					x 10^7 cm^2 $sec.^{-1}$	
NMR						
Mesure de T_2[6]	Tetramethylsilane	-	320	80		
Mesure de T_2[7]	DMBBA	-	20±10	-	20±10	-
Mesure de T_1[8]	MBBA	1	-	-	-	-
Mesure de T_2[9]	MBBA	-	10	7,5	10	7,5
TRACEURS						
Mesure d'un courant[10]	TRITIUM	-	5	3,5	0,53	0,37
Mesure d'un pouvoir[11] torsadant	penyl-4-benzyl oxybenzoate	?	?	?	2	1,6
Mesure densitométrique	Rouge de Méthyle	-	2,6	1,6	~ 2,36	~ 1,45
	Nitrozodiméthyl aniline (NDA)	-	11,7	6,9	7,9	4,6
F.R.S.	Rouge de Méthyle	-	1,4	0,88	-	-
	MBBA	-	2,4	1,6	2,4	1,6

$$S_{inc}(q,\omega) = S^{T}(q,\omega) \otimes S^{R}(q,\omega) \otimes S^{V}(q,\omega)$$

Parmi ces processus, seule la diffusion translationnelle dépend de q^2, ce qui, en principe permet de la séparer des autres contributions. Toutefois, la condition $qL < 1$, (L = longueur de la molécule), impose de travailler à de petits vecteurs d'onde ce qui entraîne des faibles transferts d'énergie ($\Delta\omega \propto Dq^2$). Ceci n'est possible que si le flux des neutrons incidents et la résolution en énergie sont suffisants ($\Delta E \simeq q.q.\mu eV$).
Dans le monde, ces conditions n'ont été remplies que vers 1974 (I.L.L. GRENOBLE et à STUTTGART). Il faut donc considérer que les mesures de self-diffusion antérieures à cette date ne sont pas dignes de foi.

VI-2.2 R.M.N.

En présence d'un gradient de champ $\vec{G} = -\overrightarrow{grdH}$ l'amplitude de l'écho de spin dépend de D.

$$E_{(t)} = E_o \exp -t(1/T_2 + \gamma GD/3)$$

où γ = rapport gyromagnétique et T_2 est le temps de relaxation dû aux intéractions spin-spin.
Dans les C.L. en phase nématique, les valeurs de T_2 sont trop faibles à cause des intéractions dipolaires. On a donc cherché à rallonger T_2 en moyennant à zéro l'effet de ces intéractions à l'aide d'un train d'impulsions [7].
Cependant, le choix de la séquence utilisée est très critique. En effet, un écrantage imparfait des interactions conduit à une augmentation apparente de D [23].

VI-2.3 TRACEURS (radioactifs, colorants, produits chiraux)

La technique des traceurs est beaucoup plus simple à

mettre en oeuvre que les techniques précédentes. On regarde directement la diffusion des molécules marquées dans l'échantillon à partir d'un volume source bien déterminé. Les mesures sont relativement précises.

Dans le cas où la forme du traceur est proche de celle des molécules de la matrice, on admet que le coefficient mesuré est très proche du coefficient d'autodiffusion. C'est le cas du rouge de méthyle.

Dans le cas contraire, il est possible d'accéder aux coefficients d'autodiffusion à l'aide de la théorie de Cohen et Trunbull [13] *. Ceci fut fait par Labes et al. qui ont déterminé les valeurs des coefficients de diffusion du M.B.B.A. à partir de celles du phenyl-4 benzyloxybenzoate, et par nous pour celles déduites des valeurs de R.M. de tritium et D.N.A. Dans les deux premiers cas, l'accord avec les valeurs déterminées par F.R.S. est excellent. Par contre, on observe une forte dispersion pour les deux cas suivants. A ce stade, une étude systématique semble nécessaire pour vérifier la validité de la théorie appliquée au cas des C.L.

La comparaison entre les résultats des traceurs et les nôtres est très facile dans le cas du R.M. On constate immédiatement que les valeurs obtenues par la méthode du Rayleigh forcée sont deux fois plus faibles que celles obtenues par la méthode densitométrique. Nous allons rappeler le principe de cette méthode et proposer une analyse de résultats plus rigoureuse que celle employée par les auteurs. Cependant, les corrections apportées ne sont pas suffisantes et nous serons amenés à montrer que les deux techniques mesurent en fait des coefficients

---

* $\frac{D_1}{D_2} = \left[\frac{m_2}{m_1}\right]^{1/2}$ voir annexe E pour plus de détails.

différents.

VI-2.3.1 METHODE DENSITOMETRIQUE [11]

Dans cette méthode, on suit optiquement la diffusion d'une certaine quantité de R.M. dans un échantillon planaire du M.B.B.A. Les coefficients de diffusion sont obtenus en mesurant les dimensions de la tache de diffusion. Le colorant est introduit à travers un trou de 100mμ de diamètre pratiqué dans la lame supérieure de la cellule et assimilé par les auteurs à une source ponctuelle. Dans ce cas,

$$C_s(r,t) = (M/4\Pi Dt) \exp(-r^2/4Dt)$$

En fait, il serait plus correct d'admettre qu'à l'instant initial la masse M du produit est disposée sur un disque de rayon a. Dans ce cas [14]

$$C_D(r,t) = (C_o/2Dt) \exp(-r^2/4Dt) \int \exp(-r'^2/4Dt) J_o(r'a/2Dt) r'dr'$$

où C_o représente la concentration à l'instant initial : $M = \Pi a^2 C_o$ et $J_o(x)$ la fonction de Bessel de 1e espèce d'ordre zéro.
Ces deux expressions (C_s et C_D) ne sont équivalentes que si $0 < r'a/2Dt < 0,5$. En effet, la variation de J_o est alors comprise entre 1 et 0,9 et donc voisine de l'unité, l'expression de C_D devient alors :

$$C_D \simeq (M/4\Pi Dt) \exp(-r^2/4Dt) \left[1 + a^2/8Dt + \ldots\right]$$

elle n'est équivalente à C_s que si $a^2/8Dt \ll 1$.

Dans les expériences $2510^5 < t < 10^7$ sec.* et a ≃ 0,5 cm ; ceci conduit à $0,1 \leqslant a^2/8Dt \leqslant 310^{-2}$. L'approximation est donc un peu forte pour les temps courts, là où le contraste et donc la précision des mesures sont les meilleurs. Ceci pourrait en particulier conduire à une sous-estimation de 10 % du coefficient de diffusion. Toutefois, l'effet n'est pas suffisant pour expliquer les écarts constatés. La raison en est plus fondamentale et nous allons y revenir au paragraphe suivant.

VI-2.4 COMPARAISON ENTRE LES DEUX TECHNIQUES (traceurs et R.F.)

Considérons un échantillon de C.L. dans lequel nous avons dissout les molécules du rouge de méthyle. Désignons par A les molécules du R.M. dans la configuration trans et par B celles, photoexcitées, dans la configuration cis. L'ensemble constitue donc un mélange ternaire. Plaçons-nous dans un référentiel dans lequel la vitesse du solvant est nulle : $J_S = 0$. La thermodynamique des processus irréversibles permet d'écrire le flux des molécules A et B :

$$- J_A = L_{AA}X_A + L_{AB}X_B$$

$$- J_B = L_{AB}X_A + L_{BB}X_B$$

où nous avons utilisé les relations d'Onsager : $L_{AB} = L_{BA}$ qui restent valables dans le référentiel choisi[15].

Puisqu'il n'y a pas de forces extérieures au système :

$$- X_i = \partial\mu i/\partial X = \sum_k \left[(\partial\mu i/\partial C_k)(\partial C_k/\partial X)\right]$$

---

* $Dt = l^2$ avec $D \simeq 10^{-7}$ et $05 < l < 1$ cm

où μ_i est le potentiel chimique de l'espèce i. En portant dans les relations précédentes et en posant :

$$D_{ij} = \sum_j L_{ij} \, \partial \mu i / \partial C_j$$

on obtient une loi de Fick généralisée :

$$- J_A = D_{AA} \frac{\partial C_A}{\partial X} + D_{AB} \frac{\partial C_B}{\partial X}$$

$$- J_B = D_{BA} \frac{\partial C_A}{\partial X} + D_{BB} \frac{\partial C_B}{\partial X}$$

VI-2.4.1 COEFFICIENT MESURE A L'AIDE DES TRACEURS

Dans ce type d'expérience, l'observateur "suit" la diffusion des molécules introduites en un point de l'échantillon. Dans ces conditions : $C_A \neq 0$ et $C_B = 0$. L'expérience est donc sensible à :

$$- J_A = D_{AA} \frac{\partial C_A}{\partial X}$$

Dans le référentiel défini par $J_S = 0$, on mesure à l'aide des traceurs (R.M.)

$$D_{TR}^{RM} = D_{AA}$$

VI-2.4.2 COEFFICIENT MESURE A L'AIDE DE R.F.

Nous devons considérer deux cas différents suivant que c'est le R.M. ou le M.B.B.A. photoexcité qui est utilisé comme traceur.

a - En présence du rouge de méthyle, l'impulsion laser crée un mélange de traceurs du type A et B. Dans l'échantillon, la concentration en rouge de méthyle reste constante :

$$C_A + C_B = C_{RM}$$

soit :

$$\frac{\partial C_A}{\partial X} + \frac{\partial C_B}{\partial X} = 0$$

Les flux de A et B s'écrivent donc :

$$J_A = -(D_{AA} - D_{AB}) \frac{\partial C_A}{\partial X} = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial X}$$

$$J_B = -(D_{BB} - D_{BA}) \frac{\partial C_B}{\partial X} = -D_B \frac{\partial C_B}{\partial X}$$

Dans notre échantillon* $D_A = D_B$, donc la constante mesurée à l'aide de la technique du Rayleigh forcée

$$D_{RF}^{MR} = (D_{BB} - D_{BA}) = (D_{AA} - D_{AB}) = D_{TR}^{MR} - D_{AB}$$

est inférieure à celle mesurée à l'aide de l'utilisation conventionnelle des traceurs.

b - En absence du rouge de méthyle, il est possible de photoexciter une partie des molécules de M.B.B.A. et de les utiliser comme traceurs. Les molécules à l'état fondamental servent de solvant. La situation devient équivalente à celle du paragraphe V-4.2.1 : $C_A = 0$; $C_B \neq 0$ où C_B représente la concentration en molécules de M.B.B.A.

*Soient V_A et V_B les volumes spécifiques de A et B :
$C_A V_A + C_B V_B = 1$ ou $\frac{\partial C_A}{\partial X} V_A + \frac{\partial C_B}{\partial X} V_B = 0$ (a)
Les flux volumiques s'écrivent : $J_A = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial X}$;
$J_B = -D_B \frac{\partial C_B}{\partial X}$ or $J_A + J_B = 0$ et compte tenu de la relation (a) : $D_A = D_B$

photoexcité.
Par conséquent :

$$D_{TR}^{MBBA} = D_{BB} = D_{RF}^{MBBA}$$

VI-2.4.3 RESUME DE LA DISCUSSION

Lorsqu'on utilise comme marqueurs de diffusion des molécules de solvant photoexcitées la technique du RF mesure le même* coefficient de diffusion que les techniques macroscopiques des traceurs.
Inversement, lorsqu'on utilise un marqueur extérieur (dopant) dans une expérience de R.F., on s'attend à mesurer un coefficient de diffusion plus faible, ce qui est en bon accord avec nos résultats expérimentaux.

VII - CALCUL DE D SUIVANT LA THEORIE DE FRANKLIN

Les coefficients phénoménologiques utilisés jusqu'à maintenant sont seulement des constantes de proportionnalité dans un formalisme très général. Pour obtenir la réponse à une perturbation il faut regarder plus en détail les mécanismes de transport et la structure du fluide. Ceci fut fait par FRANKLIN [16] qui a repris les calculs de KIRKWOOD-RIESEMANN [17] en les adaptant au cas des molécules relativement rigides, composées de segments de longueurs inégales et plongées dans un fluide de viscosité anisotrope. Avec ces hypothèses, il

*Ceci n'est rigoureusement exact que si les potentiels chimiques de la molécule photoexcitée et de la molécule radioactive sont égaux. Concrètement, il faut donc que les deux molécules soient de structure chimique aussi voisine que possible.

obtient les expressions suivantes :

$$D^{\parallel} = kT \left(\frac{1}{\mu f} + \frac{2 + S}{6\Pi\mu^2\phi\alpha_{\parallel}}\right)$$

$$D^{\perp} = kT \left(\frac{1}{\mu f} + \frac{5 - S}{12\Pi\mu^2\phi\alpha}\right)$$

où $\phi^{-1} = \Sigma(|R_{ls}|)^{-1}$; $|R_{ls}|$ représente la longueur du vecteur qui joint le segment l au segment s.

. $\mu = \Sigma_l \frac{b_l^2}{b}$; b_l étant la longueur du segment l et b la largeur de la molécule.

. S = paramètre d'ordre

. $\alpha_{\parallel} = 4\alpha_1 + \frac{1}{2}\alpha_2 + \frac{11}{2}\alpha_3 + 2\alpha_4 + 6\alpha_5$

. $\alpha_{\perp} = -\frac{13}{2}\alpha_2 + \frac{7}{4}\alpha_3 + 6\alpha_4 - \frac{3}{2}\alpha_5$

où les α_i sont les coefficients de viscosité de Leslie (24)*

- les valeurs des α_i sont connues pour les phases nématiques du M.B.B.A. et P.A.A. (Tableau VI-2). Nous avons admis que l'adjonction d'une faible quantité de traceur (M.R., D.N.A.) ne modifie pas ces valeurs.

- nous avons calculé les valeurs de ϕ et μ à partir des modèles moléculaires (FIG. VI-8) pour les différents corps utilisés. Elles sont regroupées dans le tableau VI-3.

---

*Nous avons corrigé quelques erreurs typographiques qui se sont glissées dans les expressions originales de $\alpha_{\parallel}$ et $\alpha_{\perp}$.

TABLEAU VI-2

NOM DU PRODUIT	VALEUR DES $\alpha_i \times 10^2$ (C,G,S)					
	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6 •
M B B A*	6.5	- 77.5	- 1.2	83.2	46.3	- 34,4
P A A +	4.2 °	- 6.4	- 0.6	8.3	2.5	- 4,5

* A partir de la ref. (16)...

+ Valeurs déterminées par le groupe des cristaux liquides d'Orsay - voir par exemple la thèse troisième cycle de Mme L. LEGER.

° La valeur de α_1 du P A A est déduite à partir des résultats de Mme D. LANGEVIN (thèse d'état... 1974) à l'aide de la relation : $\alpha_1 + 2\alpha_4 + \alpha_6 + \alpha_5 = \eta_5 + 4\eta_1$; $\eta_1 = 2.310^{-2}$ et $\eta_3 = 9.610^{-3}$.

• $\alpha_6 = \alpha_2 + \alpha_3 = \alpha_5$.

CHOIX DES SEGMENTS (b_l) POUR LE

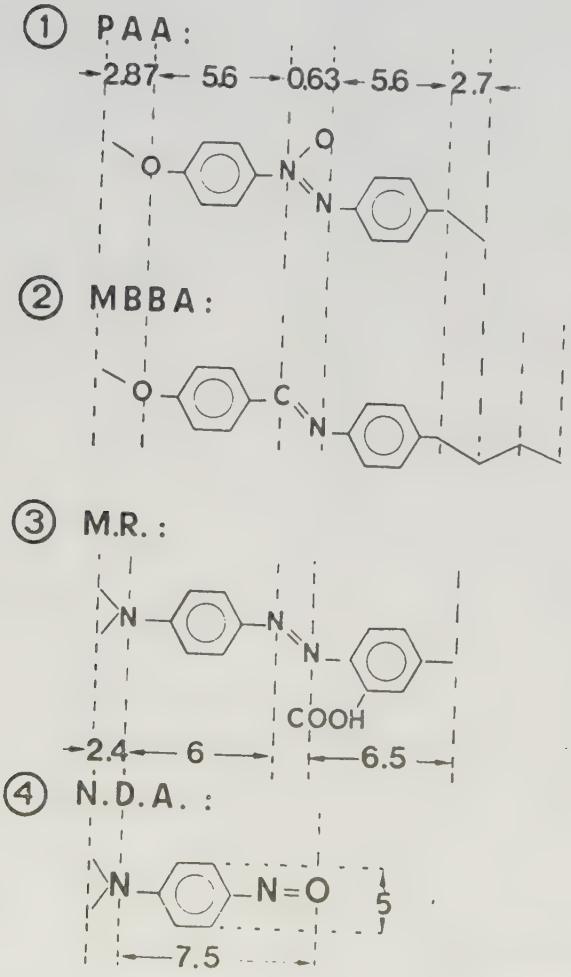


FIG. VI-9

Longueurs en Å des projections, sur l'axe le long de la molécule, des segments b_l.

TABLEAU VI-3

Toutes les grandeurs sont en C. G. S.

Nous avons fixé la valeur de S = 06.

NOM DU PRODUIT	T °C	$b \times 10^8$	$\mu = \Sigma (b_1/b)^2$	$\phi \times 10^9$	$f \times 10^9$	$\alpha_{\parallel}$	$\alpha_{\perp}$	$D''_{exp} \times 10^7$	$D''_{th} \times 10^7$	Erreur en %	$D^{\perp}_{exp} \times 10^7$	$D^{\perp}_{th} \times 10^7$	Erreur en %
P A A	125	5	2,95	1,47	7,18	41,9	65,8	41	39,9	2	31	32,5	- 5
M B B A	22	5	3,15	1,41	94	424,8	931	2,4	2,31	4	1,6	1,68	- 5
R.M.	22	6	2,35	1,55	15[illegible]	-"-	-"-	2,6	2,59	< 1	1,6	1,56	2
N.D.A.	22	5	2	93,5	30,8	-"-	-"-	11,6	10	14	8	7,7	4

- la valeur du paramètre d'ordre S ≃ 06 pour tous les composés.

- le coefficient de friction ne peut être déterminé simplement et nous avons d'abord calculé $\Delta D = D_{\parallel} - D_{\perp}$ qui ne dépend pas de f. L'accord est excellent puisque l'écart entre ΔD calculé et ΔD mesuré est inférieur ou égal à 5 % dans la plupart des cas.
A partir de la valeur expérimentale de l'un des coefficients de diffusion, on peut déterminer puis le reporter dans l'autre pour vérification.
L'ensemble des résultats est regroupé dans le tableau VI-3. L'accord avec les valeurs expérimentales est dans la plupart des cas meilleur que 10 %, ce qui est excellent compte tenu des approximations du modèle. En effet les valeurs des α sont peu précises. La valeur α_1 du MBBA est connue à 50% près (19). Or une variation de 10% sur la valeur de α_1 entraîne une variation comparable sur $D_{\parallel}$.

- Les molécules de traceur diffusent dans un fluide formé de molécules de taille comparable. On ne peut donc pas, tout au moins au voisinage d'une molécule parler d'un champ de vitesses "continu" tel que l'a défini FRANKLIN.

- Les différents segments des molécules en contact n'étant pas identiques, f représente plutôt une valeur moyenne prise sur tous les couples : segment de la molécule diffusante -segment de la molécule du solvant.

VIII - CONCLUSION

Nous avons montré que sous certaines conditions la technique de diffusion de la lumière dite Rayleigh forcée (RF) permet de mesurer le même coefficient de diffusion que les techniques macroscopiques de traceurs. Nous n'avons abordé ici que la diffusion du rouge de méthyle

nématique bien orientée. A partir de cet exemple particulier on voit cependant bien apparaître les avantages de R.F. sur les méthodes conventionnelles :

- Rapidité de la mesure. Comme la diffusion est mesurée sur une distance égale à un interfrange optique le temps expérimental est diminué d'un facteur 10^6 à 10^8 puisque la longueur de diffusion est ramenée de 1 cm à 1 - 10μm.

- Très grande gamme des mesures $10^{-4} \leqslant D \leqslant 10^{-11}$. Il est possible de mesurer des valeurs de D très faibles car les temps expérimentaux restent raisonnables : Si $D = 10^{-11}$, $t \simeq 10$ min pour 1 = 1μm. Il n'y a pas de limitation du côté des D forts puisqu'il est possible d'utiliser des impulsions d'excitation très courtes.

- Mesures anisotropes. Les composantes du tenseur D peuvent être mesurées en ajustant l'orientation de la figure d'interférences par rapport aux axes principaux du système.

- Taille des échantillons réduite. Une dizaine de franges suffit pour obtenir une bonne figure de diffraction[21] Typiquement les mesures ont été effectuées sur des échantillons de 100 μm de diamètre et 100μm d'épaisseur. Il est donc possible de travailler sur des matériaux relativement rares (matériaux biologiques par exemple).ou difficiles à aligner sur des surfaces importantes (smectiques).

La seule limitation de la technique réside dans l'utilisation des matériaux photochromes. Il faut soit travailler sur des molécules intrinsèquement photochromes, soit pouvoir greffer un groupe photoactif sur la molécule diffusante. Ceci a d'ailleurs été fait dans le cas de grosses molécules [22] qui ne sont pas trop perturbées par l'addition dun marqueur. Il faut, évidemment aussi que la

durée de vie de l'état photochrome soit assez longue. Nos résultats permettent de souligner que les puissances des lasers d'excitation et de lecture doivent rester faibles; la première pour éviter de créer une densité trop forte des molécules excitées qui alors interagiraient entre-elles, la seconde, pour ne pas désactiver trop rapidement les marqueurs.

Nous avons également montré qu'en présence des molécules photochromes libres utilisées comme marqueurs les coefficients de diffusion déterminés par FR et les méthodes de marqueurs plus conventionnelles ne sont pas identiques.

REFERENCES VI

(1) Photoréactions du R.M.

(1 bis) H. HERVET, W. URBACH, F. RONDELEZ : J. Chem. Phys. 68, 2725, 1978.

(2) I. ZUPANCIC, J. PIRS, M. LUZAR et J.W. DOANE : Sol. St Comm. 15 p 227 (1974).

(3) G. ROLLMANN, K.F. REINHART et F. NOACK : Z Naturforsch 34a, 964, (1979) où on trouvera les valeurs de D mesurées par divers auteurs.

(4) J. TOPLER, B. ALEFELD et T. SPRINGER = Mol. Cryst. liq. Cryst 25 p 297 (1974).

(5) V. DIMIC, LBARBIC, R. BLINC : Phys. St. Sol. (b)54, 121, 1972.

(6) J.A. MURPHY. J.W. DOANE : Mol. Crys. Liq. Cryst. 13, 93, (1971).

(7) R. BLINC. J. PIRS et I. ZUPANCIC : Phys. Rev. Lett 30, 564, (1971.

(8) M. VILFAN, R. BLINC, J. DOANE : Sol. St. Comm. 11, 1073 (1972).

(9) I. ZUPANCIC J. PIRS, R. BLINC, J. DOANE : Sol. St; Comm. 15, 227 (1974).

(10) I. TEUCHER H. BAESSCER, M. LABES : Nat. Phys. Sc. 229, 25, 1974.

(11) F. RONDELEZ. Sol St Comm. 14, 815, (1974).

(12) HAKEMI et M. LABES : J. Chem. Phys. 63, 3708 (1975).

(13) M.H. COHEN et D. TURNBULL : J. Chem. Phys. 31, 1164 (1959)

(14) N'importe quel livre traitant de la diffusion de la chaleur peut être consulté ; en particulier Carslaw et JAGER."Conduction of Heat in Solids"Clarendor Press, Oxford (1959)

(15) J.G. KIRKWOOD, R.L. BALDWIN, J.P. DUNLOP, L.J. GOSTING et G. KELGELES : Jr. Of Chem. Phys. 33, 1505 (1960).

(16) W. FRANKLIN : Phys. Rev. A. 11, 2156, 1975. Voir aussi M.C. Liq. C. 14, 227 (1971).

(17) J.G. KIRKWOOD et J. RISEMAN : J. Chem. Phys : 16,565 (1948) et 29, 909 (1958) ainsi que 37, 1094 (1962).

(18) C.K. YUN et A.G. FREDERICKSON : Mol. Cryst. Liq.Cryst. 12, 73, (1970).

(19) P.G. de GENNES : "The Physics of Liquid Crystals" OXFORD p.189.

(20) D. AXELROD, D.E. KOPPEL, J. SCHLESSINGER, E ELSON et W. WEBB : Biophys. J. 16, 1055 (1976).

(21) Voir par ex : C. ALLAIN Thèse de doctorat présentée à l'Université de Paris VI en 1978 (p III-48).

(22) H. HERVET, L. LEGER et F. RONDELEZ : Phys. Rev. Lett 42, 1681 (1979).

(23) Valino, Compte rendu de la discussion privée avec Blinov.

(24) F. LESLIE : Quart. J. Mech. appl. Mat. 19, 357 (1966) et Mech. Analysis 28, 265 (1968).

VII

CONCLUSION

Choses futures

SOPHOCLE - Antigone

Grâce à la technique de la diffusion Rayleigh forcée (R.F.) que nous avons développé au cours de ce travail, il nous a été possible de réaliser la première étude systématique de la conductivité thermique des mésophases. En travaillant sur des phases de symètrie différente - nématiques, smectiques du type A, B et C - nous avons pu établir quelques résultats généraux et comprendre l'origine de l'anisotrope thermique :

1 - Pour tous les matériaux étudiés la diffusion est plus rapide suivant la direction du grand axe moléculaire.

2 - Les valeurs de conductivité mesurées varient peu d'une phase à l'autre et sont donc indépendantes des propriétés de l'ordre à grande distance.

3 - Contrairement aux autres phénomènes de transport nous n'avons pas observé des effets prétransitionnels au voisinnage des transitions de phase faiblement du premier ordre.

4 - L'anisotropie de la conductivité thermique définie comme le rapport $Q = \kappa_{//}/\kappa_{\perp}$ est directement reliée à l'anisotropie géomètrique de la molécule. Q augmente lorsque l'on allonge soit la partie centrale de la molécule soit les chaines latérales par addition des groupements chimiques supplémentaires. La contribution à Q de la partie centrale, rigide, semble plus importante que celle des chaines latérales, flexibles.

L'ensemble de ces propriétés a été qualitativement interprété à l'aide de deux modèles, l'un statique, l'autre dynamique. Dans ces modèles les propriétés locales jouent un rôle prépondérant puisque le libre parcours moyen des phonons thermiques et voisin des dimensions moléculaires ce qui les rend peu sensibles à l'ordre à grande distance.

Le modèle statique est du type "conductivité électrique d'un matériau hétérogène". Il est cependant trop grossier pour permettre de distinguer entre contribution des chaines et contribution de la partie centrale de la molécule.

Le modèle dynamique est du type "Eyring" avec transmission de la chaleur instantanée lors des chocs moléculaires. Nous l'avons adapté au cas des mesophases suivant une suggestion de Benguigui. Pour conduire à des résultats en accord avec l'expérience, il nous a fallu admettre que la vitesse de la propagation de la chaleur à l'intérieur de la molécule est finie sur une distance égale à la racine de la longueur quadratique moyenne d'une chaine aliphatique libre. Sur la longueur restante de la molécule le transfert de la chaleur est immédiat.

Malgré un accord avec l'expérience meilleur que 20 % pour les deux modèles un effort théorique nous semble encore nécessaire pour rendre compte avec plus de réalisme des observations expérimentales.

Il serait également interessant de reprendre des expériences sur des molécules allongées soit dans des mésogènes dont la partie centrale comporte plus de trois cycles benzeniques, soit des polymères nématiques. Pour ces molécules à forte excentricité géomètrique on s'attend à une saturation du rapport $Q = \kappa_{//}/\kappa_{\perp}$ lorsque les dimensions moléculaires deviennent supérieures au libre parcours moyen des phonons thermiques.

Des expériences récentes[1] ont montré que dans des échantillons de polymères la conductivité thermique dépend fortement de la cristallinité et des effets d'orientation par extrusion. Les mesures des coefficients de conductivité thermique dans les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe moyen des fibres cristallines permet d'estimer le degré d'ordre des cristalites. L'échelle des distances spatiales accessibles est intermédiaire entre celle des R.X. ($\lesssim 100$ Å) et celle du microscope électronique ($\gtrsim 10^3$ Å). Les auteurs doivent évidemment éffectuer des mesures sur deux échantillons différents. La mesure de $\Lambda_{\perp}$ est faite avec des échantillons de 2 cm de diamètre et 3 mm d'épaisseur. Celle de $\Lambda_{//}$ avec des échantillons plus importants : 3 cm^2 x 7 cm de longueur ; ce qui permet d'éviter des erreurs dûes à la distorsion des lignes isothermes à l'intérieur de l'échantillon. Seul un échantillon de taille considérablement moindre est nécessaire lorsqu'on utilise la méthode de Rayleigh forcée.

Enfin, la technique R.F. devrait permettre d'aborder l'étude des propriétés thermiques des phases disquotiques dont on ne sait encore rien à l'heure actuelle.

On peut également se demander s'il existe des mésophases thermiquement biaxes.

A l'occasion de ce travail sur les propriétés de transport thermique nous avons également mis au point une application totalement originale de la diffusion R.F qui permet la mesure des coefficients de diffusion de masse. A l'aide du réseau d'interférences il est en effet possible de créer de façon instantanée une distribution périodique des molécules marquées dans l'échantillon. A cette distribution est associé un réseau de diffraction dont le temps de vie est directement relié au temps de diffusion massique des molécules photoexcitées, sur une distance égale à l'interfrange optique.

Nous avons montré, à l'aide de lois de Fick généralisées, que si les molécules du solvant dont on veut étudier la diffusion sont photoexcitables alors la technique mesure le même coefficient de diffusion que les techniques conventionnelles utilisant des traceurs radioactifs colorants. Par contre si l'on doit utiliser un dopant photoexcitable on mesurera un coefficient plus faible.

L'étude de la diffusion des molécules de MBBA photoexcitées et du rouge de methyle dans une matrice de MBBA nous a permis :

a) de confirmer l'ensemble de nos prévisions.

b) de montrer que l'accord avec la théorie de diffusion de FRANKLIN élaborée pour les phases nématiques est meilleur que 10 %.

Cette nouvelle technique devrait pouvoir rendre de grands services dans les mesures de diffusion translationnelle. L'intrumentation traditionnelle est en effet mal adaptée à la mesure des faibles coefficients de diffusion rencontrés dans les mésophases. Avec $D \sim 10^{-8} cm^2 sec^{-1}$ il faut 10^8 sec (i.e. 3 ans !) pour diffuser 1 cm alors que ce temps est réduit à 1 sec pour 1 μm, ordre de grandeur typique des interfranges optiques. La diffusion R.F est également considérablement moins lourde que les techniques de neutrons ou RMN qui ont nécessité dix ans d'efforts pour obtenir des résultats fiables sans pour autant couvrir une gamme suffissamment étendue des mesures des valeurs de coefficient de diffusion.

La technique du R.F fait partie des techniques de mesure dynamiques. Elle permet de remplacer de faibles fluctuations provoquées par l'agitation thermique par une fluctuation INDUITE, nettement supérieure, tout en restant suffisamment faible pour que le système reste près de l'équilibre. La fluctuation induite est spatialement périodique et ceci contribue à augmenter le rapport signal/bruit puisque le réseau induit diffuse de la lumière dans un angle solide parfaitement déterminé, minimisant ainsi le bruit dû à la lumière parasite. Le fait que la méthode soit totalement différentielle (il n'y a pas d'intensité diffractée en l'absence d'excitation) permet de soustraire le bruit du signal pour améliorer encore la sensibilité. De plus, R.F. permet de mesurer directement la variation temporelle de la quantité mesurée A (q,t) plutôt qu'une fonction de corrélation $\langle A(q,t)\ A(q,t+\tau)\rangle$. De même que dans d'autres techniques optiques la détection hétérodyne reste évidemment possible.

La technique du R.F. est du même ordre de sensibilité que des techniques interférentielles. Des variations d'indices de 10^{-11} et (ou) des variations de densité optique de 10^{-5} ont pu être mesurées. Pour un liquide usuel ceci montre qu'une modulation de température inférieure à 10^{-7}°K peut-être détectée dans le cas de mesure du transport thermique. Des expériences ont pu être réalisées avec une concentration en molécules photochromes inférieure à 10^{-8} mole litre^{-1} ce qui rend R.F aussi sensible que les techniques de fluorescence par "photobleaching recovery".

Rappelons enfin que la technique du R.F permet de travailler sur des échantillons extrêmement réduits puisqu'un réseau de 10 franges est amplement suffisant pour obtenir un signal de bonne qualité. Le R.F est donc bien adapté à l'étude des propriétés de transport dans des échantillons, soit difficiles à aligner (smectiques, disquotiques par exemple) soit difficiles à obtenir tels certains produits biologiques.

Le R.F se présente donc comme un bon candidat pour les mesures de diffusions des protéines membranaires généralement éffectuées à l'aide des marqueurs fluorescents[2]. Dans le cas où la molécule étudiée est photochrome et peut être identifiée par son spectre d'absorption la fixation des marqueurs fluorescents devient inutile. Dans le cas contraire, la fixation des marqueurs photochtomes peut se réveler moins nocive à la cellule.

Enfin, les intensités d'excitation nécessaires à R.F sont plus faibles et risquent moins de produire des effets parasites (échauffement, photolyse de la cellule etc.) que les méthodes de "photobleaching recovery" qui nécessite la dégradation complète des marqueurs fluorescents.

Il est également possible d'envisager des expériences de R.F polarisée pour mesurer les coefficients de diffusion rotationnelle des molécules en solution.

Si leur polarisabilité est anisotrope on peut leur imposer une orientation préférentielle en utilisant un laser d'excitation polarisée (effet Kerr optique). Dans les franges brillantes le champ électrique E associé à l'onde électromagnétique exerce un couple constant $\Gamma = \vec{m} \wedge \vec{E}$ où $\vec{m}$ est le moment dipolaire induit. Pour un faisceau d'observation également polarisé on a donc créé un réseau de phase qui relaxera avec une constante de temps proportionnelle à la mobilité rotationnelle des molécules .

On peut également utiliser l'onde ultrasonore dont la direction de propagation est perpendiculaire au faisceau de lecture. Les molécules sont alors soumises à un gradient de vitesses qui induit une redistribution des orientations moléculaires qui comme dans un effet Kerr fait apparaitre une direction privilégiée dans l'échantillon.[3] Ici encore, lorsque les forces induisant l'orientation cessent le réseau de birefringence induite relaxera avec une constante de temps qui dépend de la molécule rotationnelle des molécules.

Compte-tenu de l'ensemble des possibilités, la technique du R.F. apparait comme un complément important aux techniques optiques existantes. Sa versatilité permet d'affirmer qu'elle sera appliquée à des thèmes de recherche de plus en plus diversifiés tant en biologie qu'en chimie et en physique.

... "Tout le populaire se dressa sur ses dix doigts de pied dans un étrange ébahissement"

L'EVEQUE HALL - Satires.

annexes

A - RAPPELS D'OPTIQUE -

I - INTRODUCTION

Les équations de Maxwell fournissent des relations entre les dérivées spatiales et temporelles du champ électromagnétique E. En les combinant, il est possible d'obtenir l'équation d'onde :

$$C^2 \nabla^2 \vec{E}\,(xyz\ t) = \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}\,(xyz, t) \qquad (1)$$

- qui décrit la propagation du champ dans l'espace.
Nous ne considererons que la lumière monochromatique de fréquence f. Dans ce cas, la solution de l'équation I est de la forme :

$$\vec{E}\,(xyzt) = \vec{a}\,(xyz)\cos\left[2\pi\ ft + \phi(xyz)\right] = \mathrm{Re}\left[\underset{\sim}{\vec{a}}\,(xyz)\exp\,(2\pi\ ift)\right] \qquad (2)$$

où $\underset{\sim}{a}$ représente l'amplitude complexe :

$$\underset{\sim}{\vec{a}} = \vec{a}\,(xyz)\ e^{i\,\phi xyz} \qquad (2bis)$$

Pour des raisons de commodité, nous écrirons E sous la forme imaginaire en nous rappelant que seule la partie réelle a une signification physique.

II - FIGURES D'INTERFERENCE

Elles apparaissent lorsque plusieurs ondes électromagnétiques sont présentes en un même point de l'espace. Chacune d'elles est representée par un champ.

$$E_n = \underset{\sim}{\vec{a}}_n \exp\ (2ift)$$

où $\underset{\sim}{\vec{a}}_n = \vec{a}_n\,(xyz)\exp\left[i\ \phi_n\,(xyz)\right]$. L'amplitude du champ résultant sera donc :

$$\vec{a} = \sum_n \vec{a}_n \exp\left[i\phi_n\,(xyz)\right] = \vec{a}_o \exp\left[i\ \phi(xyz)\right] \qquad (3)$$

L'intensité sera alors :

$$I = \underset{\sim}{\vec{a}}\,\underset{\sim}{\vec{a}}^{x} = \vec{a}_o\,\vec{a}_o = \left[\left(\sum_n a_n \exp\,(\phi_n i)\right)\left[\sum_m a_m \exp(i\phi_m)\right]\right]^{x} \qquad (4)$$

II.1 - Interférences de deux ondes

Dans ce cas l'équation (4) devient :

$$I = \vec{a}_1\,\vec{a}_1 + \vec{a}_2\,\vec{a}_2 + \vec{a}_1\,\vec{a}_2\left[\exp i\,(\phi_1 - \phi_2) + \exp - i\,(\phi_1 - \phi_2)\right]$$

soit

$$I = I_1 + I_2 + 2\,\vec{a}_1\,\vec{a}_2\ \cos\,(\phi_1 - \phi_2) \qquad (5)$$

L'intensité en chaque point de la figure des interfaces est composée de la somme des intensités des deux ondes incidentes plus un terme d'interférence qui contient l'information sur le déphasage relatif entre les deux faisceaux.

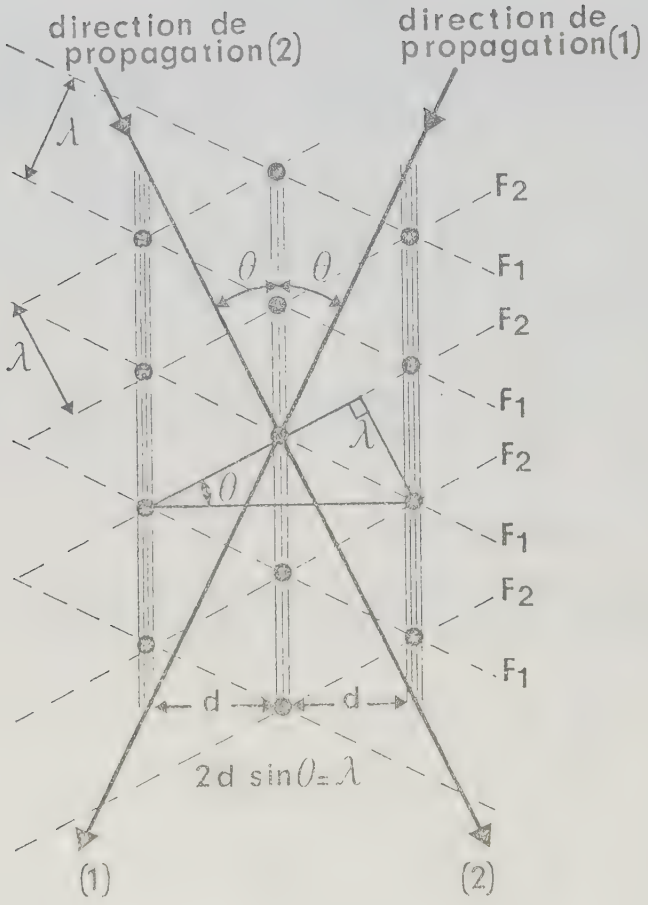

direction de propagation(2)
direction de propagation(1)
λ
λ
θ
θ
λ
θ
F2
F1
F2
F1
F2
F1
F2
F1
d
d
2d sinθ= λ
(1)
(2)

FIG. 1

• Notons que le terme d'interférence n'existe que si le vecteur $\vec{a}_1$ possède une composante non nulle, parallèle à $\vec{a}_2$:
Deux ondes polarisées dans deux directions perpendiculaires ne produisent pas de figure d'interférences.
Par contre, lorsque les polarisations des deux ondes sont parallèles, l'intensité résultante peut être supérieure à la somme des intensités des deux ondes. Si les deux ondes ont des amplitudes égales.

$$/a_1/ = /a_2/ = I_1^{1/2} = I_2^{1/2} = I_o^{1/2}$$

- alors l'équation (5) indique que la valeur maximale de l'intensité est quatre fois supérieure à l'intensité de chacune des ondes incidentes.[x]

• L'équation (5) nous dit que parmi les composantes des vecteurs définissant l'amplitude du champ électromagnétique seules celles qui sont parallèles entre elles contribuent au phénomène d'interférences. Nous allons donc par la suite considérer les amplitudes des ondes en interaction comme des grandeurs scalaires.

La figure d'interférences a une allure particulièrement simple lorsque ces ondes sont des ondes planes. Dans ce cas, les surfaces d'équiphase, (donc de même intensité) sont des plans perpendiculaires à la direction de propagation de l'onde.
Sur la figure 1 les deux ensembles (F1 et F2) de lignes équidistantes représentent la succession des plans d'onde pour chaque direction de propagation[xx]. Les intersections de F1 et F2, repérées à l'aide des points représentent les valeurs maximales de l'intensité résultante.
Lorsque l'onde se propage, ces intersections se propagent également de manière que le lieu des points où l'intensité est maximale soit un ensemble de plans, équidistants, bissecteurs de l'angle 2 θ entre les deux directions de propagation.[xxx]

L'examen du triangle en trait gras montre que la période, d, de la distribution sinusoidale d'intensité (eq. 5) est reliée à θ et la longueur d'onde λ de la lumière dans le milieu par la relation :

$$2\, d \sin\theta = \lambda \qquad (6)$$

III - ONDE PLANE, SOLUTION D'EQUATION (1). EXPRESSION DE a(xyz).

Les conditions d'interférence (voir plus haut) nous permettent de considérer la version scalaire de l'équation (1)

---

x L'intensité moyenne reste évidemment la même : $\bar{I} = 2I_o$

xx Seuls les plans dans lesquels a_1 et $a_2 > 0$ ont été représentés

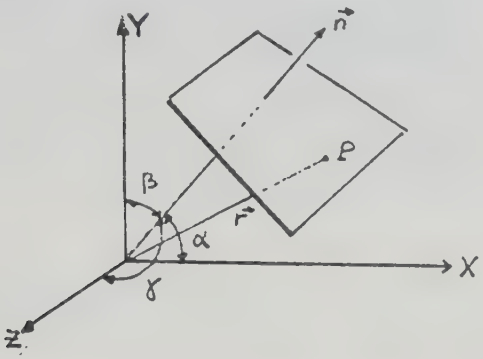
xxx En première approximation. En fait ce sont des hyperboloides de révolution, mais en optique on travaille toujours au voisinage de l'axe de symétrie et des hyperboloides se réduisent à des surfaces qui, au voisinage de l'axe, sont des plans.

$$\nabla^2 E\,(xyz,t) = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} E(xyz,t) \qquad (7)$$

L'onde plane est, par définition, une onde dont la phase et l'amplitude sont constantes à l'intérieur d'un plan d'équation :

$$\vec{r} \cdot \vec{n} = C^{st} \qquad (8)$$

où $\vec{r}$ est le vecteur définissant la position d'un point P dans l'espace et $\vec{n}$ est un vecteur unitaire normal au plan d'onde qui contient le point P.



(Voir la fig. ci-contre).

Considérons une solution de l'équation (7) de la forme

$$E(xyz,t) = a \exp(-ik\vec{r}\vec{n}) \exp(i2\pi ft) \qquad (9)$$

où k est une constante que l'on déterminera.

Si x,y,z, sont des coordonnées du point P alors :

$$E\,(xyz,t) = a_1 \exp\left[-ik\,(x\cos\alpha + y\cos\beta + z\cos\gamma)\right] \exp(i2\pi ft) \qquad (10)$$

où α, β et γ sont définis sur la figure. L'insertion de (10) dans l'équation (7) conduit, en remarquant que

$$\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1 \qquad (11)$$

à la relation :

$$-k^2 = -4\pi^2 f^2 c^2 = -4\pi^2/\lambda^2$$

où λ est la longueur d'onde de la lumière. L'expression 10 devient donc :

$$\begin{aligned} E\,(xyz,\,t) &= a_1 \exp\left[-2\pi i\,(x\frac{\cos\alpha}{\lambda} + y\frac{\cos\beta}{\lambda} + z\frac{\cos\gamma}{\lambda})\right] \exp\,(i2\pi ft) \\ &= a_1 \exp\left[-2\pi i\,(x\xi + y\eta + z\zeta)\right] \exp(i2\pi ft) \\ &= \underline{a}\,(xyz)\exp\,(i\,2\pi ft) \end{aligned} \qquad (12)$$

Puisque dans tout ce qui suit nous ne considérons que la lumière monochromatique, le facteur exp (2πift) sera dorénavant omis, et l'amplitude complexe $\underline{a}$ (xyz) représentera le champ électromagnétique de l'onde.
Les expressions :

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{\cos}{\lambda} \\ \eta &= \frac{\cos}{\lambda} \\ \zeta &= \frac{\cos}{\lambda} \end{aligned} \qquad (13)$$

sont des fréquences spatiales, inverses de longueur d'onde dans les directions x, y et z respectivement. Si la direction de propagation forme un angle inférieur à 90° elle sera négative.
Si la direction de propagation coincide avec l'axe z, par exemple, alors $\xi = \eta = 0$ et $\zeta = 1/\lambda$. Les fréquences sont liées par la relation 11. En tenant compte de (13) celle-ci devient :

$$\lambda^2 \xi^2 + \lambda^2 \eta^2 + \lambda^2 \zeta^2 = 1 \qquad (14)$$

soit

$$\zeta = \pm \frac{1}{\lambda} \left(1 - \lambda^2 . \xi^2 - \lambda^2 . \eta^2\right)^{1/2} \qquad (15)$$

Le signe est déterminé par la direction de propagation.

Nous pouvons maintenant écrire l'amplitude complexe de l'onde de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \underset{\sim}{a}(xyz) &= a_1 \exp\left[-2\pi i (x\xi + y\eta + z\zeta)\right] \\ &= a_1 \exp\left[-2\pi i (x\xi + y\eta)\right] \exp\left[-\frac{2\pi i}{\lambda} z (1 - \lambda^2 \xi^2 - \lambda^2 \eta^2)^{1/2}\right] \\ &= \underset{\sim}{a}(x, y, o) \exp\left[-i\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) z (1 - \lambda^2 \xi^2 - \lambda^2 \eta^2)^{1/2}\right] \end{aligned} \qquad (16)$$

La relation établie est très commode lorsque l'on s'intéresse aux problèmes de diffraction. Elle montre en effet que l'amplitude complexe d'une onde plane, à une distance z quelconque, est obtenue en faisant le produit de l'amplitude complexe, pour $z = 0$, par un terme exponentiel qui dépend de z.

IV - DIFFRACTION PAR DES OBJETS PERIODIQUES

Nous voilà prêts à décrire le devenir d'une onde lorsqu'elle rencontre un obstacle.

IV.1 - Fonction transfert

Soit un objet partiellement ou totalement transparent localisé à l'origine des axes dans le plan xy. Considérons une onde se propageant dans une direction définie par ξ et η. En absence de l'objet en $z = 0$ l'amplitude complexe de l'onde sera :

$\underset{\sim}{a}_0 = a_1 \exp\left[-2\pi i (x\xi + \eta y)\right]$. La présence de l'objet modifie l'amplitude de l'onde, elle sera maintenant représentée par une certaine fonction $\underset{\sim}{a}(xyz)$. La fonction de transmission de l'objet est alors définie par :

$$t(xy) = \frac{\underset{\sim}{a}(xy)}{\underset{\sim}{a}_0(xy)} \qquad (17)$$

En général t(xy) dépend également de la direction de l'onde incidente. La fonction de transmission est en général complexe puisque l'amplitude et la phase de l'onde incidente peuvent être modifiées après qu'elle ait traversé l'objet.
Lorsque t(x,y) est réel (i.e. $\arg(t) = 0$) on parle alors d'objet d'ampli-

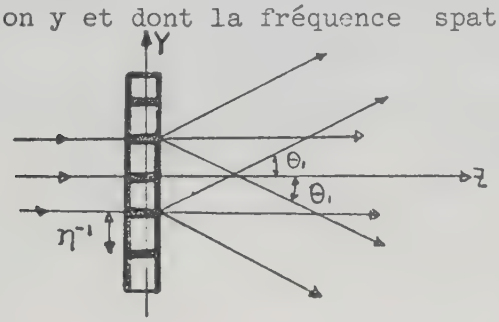
tude ; par contre lorsque $|t(xy)| = 1$ et $\arg(t) \neq 0$, seule la phase de l'onde est altérée, c'est un objet de phase.

IV.2 - Réseau d'amplitude

Considérons une onde se propageant dans la direction de l'axe $z > 0$. Et soit :

$$t(xy) = t_o + t_1 \cos(2\pi\eta y) \qquad (18)$$

la fonction de transmission d'un objet situé à l'origine des axes dans le plan (xy). C'est donc un réseau d'amplitude périodique dans la direction y et dont la fréquence spatiale est η.



Directement derrière l'objet l'amplitude de l'onde emergeante $\underset{\sim}{a}(xy,o)$ est le produit de l'amplitude de l'onde incidente a_1 par la fonction de transmission de l'objet t :

$$\underset{\sim}{a}(xy,o) = a_1\, t(xy) = a_1 t_o + a_1\, t_1 \cos(2\pi\eta y)$$
$$= a_1 t_o + \frac{1}{2} a_1 t_1 \exp(2\pi i\eta y) + \frac{1}{2} a_1 t_1 \exp(-2\pi i\eta y) \qquad (19)$$

Remarquons que le deuxième terme dépend de x et y de la même manière que l'onde plane dont l'expression est fournie par la relation (16) avec $\eta < 0$ et $\xi = 0 = z$

- Le deuxième terme de l'équation (19) représente donc une onde plane dont la direction de propagation est normale à l'axe X ($\alpha = 90°$) et dirigée vers le bas, dans le plan Y O Z. Puisque η est négatif, l'angle β que fait la direction de propagation avec l'axe Y est supérieur à 90°. Ou encore : l'angle θ_1 que fait le faisceau avec l'axe des Z est négatif :

$$\cos\beta = \sin\theta_1 = \lambda\eta. \qquad (20)$$

- Pour des raisons similaires, le troisième terme de l'équation (19) correspond à une onde plane dont la direction de propagation, contenue dans le plan ZY, fait un angle θ_1, positif, avec l'axe des Z
- Le premier terme de l'équation (19) ne dépend pas de X ni de Y puisque $\eta = \xi = 0$. Il décrit une onde plane qui se propage dans la direction + Z

Donc l'onde plane qui traverse un objet dont la transparence est modulée sinusoidalement provoque, derrière l'objet, l'apparition de trois ondes planes
- une d'amplitude $a_1 t_o$ qui se propage de façon symétrique par rapport à l'axe Z. L'angle θ_1 que fait leur direction de propagation avec l'axe des Z est :

$$|\theta_1| = \text{Arc sin } \lambda\,\eta$$

où $\frac{1}{\eta}$ représente le pas du réseau et λ la longueur d'onde de la

lumière.
A une distance z = d de l'objet, l'amplitude de l'onde sera obtenue en utilisant la relation 16 :

$$\underset{\sim}{a}(x, yd) = a_1 t_o \exp(-\frac{i2\pi}{\lambda}) + \frac{1}{2} a_1 t \exp(i2\pi\eta y) \exp\left[-\frac{2\pi id}{\lambda}(1 - \lambda^2\eta^2)^{1/2}\right]$$

$$+ \frac{1}{2} a_1 \exp(-i\,2\pi\eta y) \exp\left[-\frac{2\pi id}{\lambda}(1 - \lambda^2\eta^2)^{1/2}\right] \qquad (22)$$

(l'équation (16) fournit le premier terme pour $\eta = \xi = 0$ et les deux suivants pour $\xi = 0$). Tant que $\lambda^2 \eta^2 < 1$ chacun des trois termes représente une onde progressive.
Lorsque $\lambda^2 \eta^2 > 1$. Le deuxième et troisième terme de la relation 22 représentent deux ondes évanescentes. Donc dès que $\lambda > 1/\eta$ des ondes évanescentes sont émises par le réseau.

III.3 - Réseau de phase

Lorsque l'objet placé en z = 0 est un objet de phase, la fonction de transmission sera :

$$t(x,y) = \exp\left[i\,\phi(xy)\right] \qquad (23)$$

Supposons que la phase est modulée sinusoidalement :

$$\phi(xy) = \phi_o + \phi_1 \cos(2\pi\eta y) \qquad (24)$$

l'expression 23 devient :

$$t(xy) = \exp\phi_o \exp(i\,\phi_1 \cos 2\pi\eta y)$$

en posant $t_1 = t/\exp y_o$, il vient :

$$t_1(xy) = \exp(\phi_1 \cos 2\pi\eta y) = \sum_{n=-\infty}^{-\infty} i^n J_n(\phi_1) \exp(i\,n\,2\pi\eta y) \qquad (25)$$

où nous avons développé $t_1(xy)$ en série de Fourrier sur la base des fonctions de Bessel du premier type. J_n étant la fonction d'ordre n.

L'équation (25) nous dit qu'une onde plane traversant l'objet de phase modulé sinusoidalement provoque, derrière celui-ci, l'apparition des ondes diffractées, symétriquement par rapport à l'axe z. La direction de propagation de ces ondes fait avec l'axe des z un angle θ_n tel que

$$/\theta_n/ = n\,\lambda\,\eta \cdot \quad n \in [0, \infty[$$

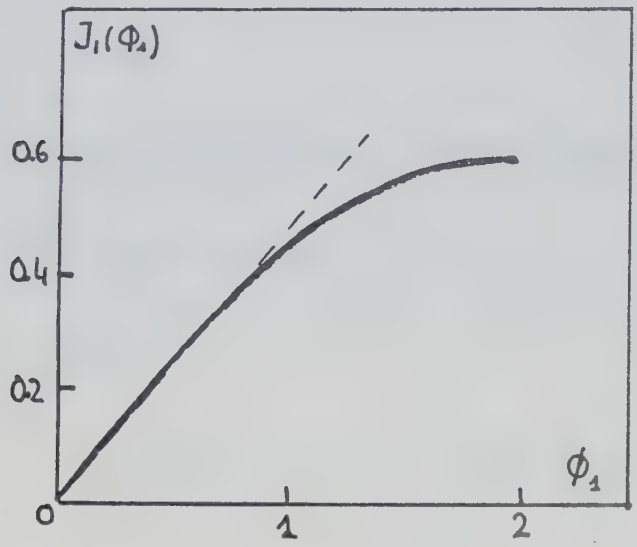
Les amplitudes des ondes successives seront

$$a_n = J_n(\phi_1)$$

L'amplitude de l'onde diffractée dans le premier ordre sera donc, (pour (z = 0) :

$$a_1 = J_1(\phi_1) \qquad (26)$$

fonction dont nous avons tracé l'allure sur la figure ci-après :



Pour des valeurs faibles de Φ :

$$J(\Phi_1) \simeq \Phi_1 \qquad (26bis)$$

Ainsi donc, il existe une méthode simple pour vérifier si le réseau sinusoidal observé est un réseau de phase ou d'amplitude. Dans le premier, l'amplitude diffractée dans chaque ordre dépend de ϕ_1, donc de la longueur d'onde de la lumière incidente (eq 26). Elle n'en dépend pas lorsque le réseau est un réseau d'amplitude.

L'examen des relations 26 et 19 semble suggérer une autre méthode encore plus rapide : le réseau d'amplitude ne diffracterait que dans le premier ordre. La méthode est toutefois risquée puisqu' un défaut peut provoquer l'apposition des ordres supérieurs :
Si t(xy) n'est plus sinusoidal on peut toujours l'écrire sous la forme d'une série de Fourrier :

$$t(xy) = \sum_k \sum_l t_{lk} \exp(-i2\pi \xi_l x) \exp(-i2\pi \eta_k y) \qquad (27)$$

Et un raisonnement analogue à celui qui suit l'eq (19) permet de montrer que l'expression (27) entraîne l'existence d'un grand nombre d'ondes diffractées dans le plan x,y.

V - COHERENCE PARTIELLE

V.1 - Cohérence temporelle

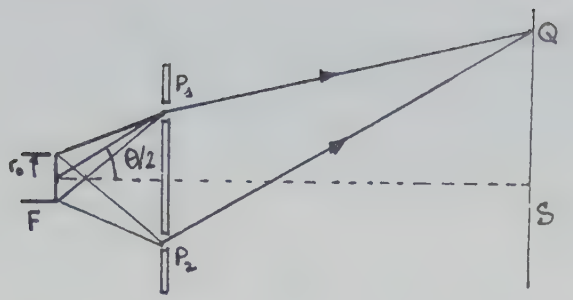
Lorsque la source émet une onde parfaitement monochromatique et de durée infinie, la différence de phase entre deux points situés sur le même rayon lumineux, ne dépend pas du temps. Autrement dit : une onde est parfaitement cohérente lorsque le déphasage mesuré dans un point fixe de l'espace ne dépend pas du temps.

V.2 - Cohérence spatiale

Similairement, on dira, lorsque le déphasage entre deux points situés dans un plan perpendiculaire à la direction de propagation ne dépend pas du temps, que l'onde est spatialement cohérente.

V 3 - Degré de cohérence

Le lecteur trouvera la discussion générale dans le chapitre 10 de Born et Wolf. Nous allons nous servir des résultats de cette référence sans en reproduire la démonstration.



Soit une source F de rayon r_o, la lumière qui emerge à travers les deux trous P_1 et P_2, percés dans un écrou opaque, interfère sur l'écran d'observation S
L'intensité en chaque point de S est représentée par l'équation (5)

Born et Wolf montrent que la moyenne temporelle du terme d'interfaces :

$$\langle E_{P1}\, E^{*}_{P2} + E^{*}_{P1}\, E_{P2} \rangle = 2\, R_e \left[\langle E_{P1}\, E^{*}_{P2} \rangle \right] \qquad (28)$$

peut être exprimée en fonction de $\gamma_{12}(\tau)$. qui représente la fonction de corrélation croisée (et normalisée entre $E_{P1}(t)$ et $E^{*}_{P2}(t)$

Soient $E_{P1}(t)$ et $E_{P2}(t)$, les amplitudes complexes des ondes emises par P_1 et P_2.

$\langle E_{P1}(t)\, E^{*}_{P2}(t) \rangle$ et $\langle E_{P2}(t)\, E^{*}_{P2}(t) \rangle$ sont des intensités correspondantes.
Born et Wolf définissent le degré de cohérence entre les deux ondes à l'aide de la fonction de corrélation normalisée.

$$\gamma_{12}(\tau) = \frac{\langle E_{P1}(t+z)\, E^{*}_{P2}(t) \rangle}{\left[\left(\langle E_{P1}(t)\, E^{*}_{P1}(t) \rangle \right) \left(\langle E_{P2}(t)\, E^{*}_{P2}(t) \rangle \right) \right]^{1/2}} \qquad (29)$$

où $\langle A(t+c)\, A^{*}(t) \rangle = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{+T} A(t+c)\, A(t)\, dt.$

$_{12}(c)$ est relié au terme d'interférence par :

$$2\mathrm{Re}\left[\langle E_{P1} \cdot E^{*}_{P2} \rangle \right] = 2(I_1 I_2)^{1/2}\, \mathrm{Re}\left[\gamma_{12}(\tau) \right] = 2(I_1\, I_2)^{1/2}\, |\gamma_{12}(\tau)| \cos\beta_{12}(\tau) \qquad (30)$$

Où I_1 et I_2 sont les intensités des deux ondes (en Q) ; τ le retard de l'une des ondes par rapport à l'autre et $\beta_{12}(\tau)$ la phase de $/\gamma_{12}(\tau)/$.

La quantité $\gamma_{12}(\tau)$ mesure le degré de cohérence spatiale et temporelle entre une onde émise par P_1 et celle émise par P_2
En remplaçant dans l'équation 5 le terme d'interférence par l'expression (30) on constate que :

. Pour $\cos\beta_{12} = 1$ $\quad I_{max} = I_1 + I_2 + 2I_1 I_2\, /\gamma_{12}/$

. Pour $\cos\beta_{12} = -1$ $\quad I_{min} = I_1 + I_2 - 2I_1 I_2\, /\gamma_{12}/$

---

* Rappelons que $E_{P_2}(t)$ représente l'amplitude complexe du champ électrique (eq. 2 bis)

La visibilité des franges

$$V = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} - I_{min}}$$

s'écrit

$$V = \frac{2\,|\gamma_{12}|}{\left(\frac{I_1}{I_2}\right)^{1/2} + \left(\frac{I_2}{I_1}\right)^{1/2}}$$

Lorsque $I_1 = I_2$: $V = |\gamma_{12}|$

L'observation de la figure d'interférence permet donc de mesurer $|\gamma_{12}|$.

V.4 - Cohérence spatiale et temporelle d'une onde laser

Elle a été discutée en détail par Kogelnik et Li [*], rappelons ici que :

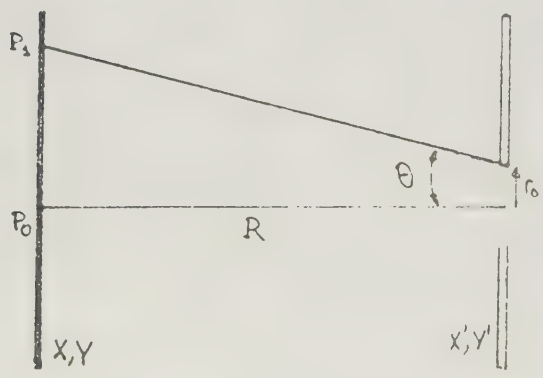
1) La longueur Δl_H de cohérence temporelle d'une onde émise par un laser à gaz dont la cavité résonante est d'une longueur l est :

$$\Delta l_H = c\,\tau_H = l/2$$

2) La cohérence spatiale est parfaite. Généralement il est préférable de travailler en mode le plus bas, TEM00. Il fournit une irradiation plus uniforme que les modes supérieurs lesquels sont également moins stables.

V.5 - Cohérence spatiale d'un objet diffusant illuminé par une onde laser

Approche du type CITTERT-ZERNIKE



Considérons la géométrie représentée sur la figure ci-contre. Un diaphragme de rayon r_o est illuminé de la manière uniforme par la lumière provenant d'une partie du plan diffusant (xy). Puisque $I(xy) = C^{st}$ pour $x^2+y^2 \leqslant r_o^2$ Nous pouvons affirmer, qu'à l'intérieur de ce périmètre, l'onde est cohérente spatialement.

Définissons également 2 points : P_o (o,o) et P_1 (xy). La figure rappelle la situation décrite par la figure 5

Le degré de cohérence (relation 29) sera :

$$\gamma_{12}(\tau) = \frac{\lim_{T\to\infty} \frac{1}{2T} \int_{-\infty}^{+\infty} E_{P_1}(\tau + t)\,.\,E^{*}_{P_2}(t)\,dt}{\left[\left(\lim_{T\to\infty} \frac{1}{2T}\int_{-\infty}^{+\infty} E_{P1}(t)\,E^{*}_{P1}(t)dt\right)\left(\lim_{T\to\infty} \frac{1}{2T}\int_{-\infty}^{+\infty} E_{P2}(t)E_{P2}(t)\,dt\right)\right]^{1/2}} \quad (29bis)$$

[*] H. KOGELNIK et T. LI Appl. Opt. 5 p. 1550 (1966)

où E_{P1} et E_{P2} représentent les valeurs des champs incidents en Q et τ le retard relatif entre les deux ondes.

CITTERT-ETZERNIKE ont montré que $\gamma_{12}(c)$ est égal à la transformée de Fourrier normalisée de l'intensité du plan diffusant Si :

1) $R >> r_o$

2) $\left[P_1Q - P_oQ\right] = \frac{\lambda}{2\pi}\,\delta\,\frac{c}{\Delta v} = \lambda^2/\Delta\lambda$ où ν est une fréquence spatiale (voir 13) ; λ la longueur d'onde et $\Delta\lambda$ la déviation

Dans ces conditions :

$$\gamma_{12}(c) = \mu_s(x'\ y') = \left| \frac{\iint_{-\infty}^{+\infty} I\,(xy)\,\exp\left[2\pi i\,(\zeta x + sy)\,dx\,dy\right]}{\iint_{-\infty}^{+\infty} I\,(xy)\,dx\,dy} \right| \qquad (31)$$

où $\zeta = \frac{x}{\lambda R}$ et $\eta = \frac{y}{\lambda R}$

A priori nous n'avons aucune information sur I (xy). Par contre d'après l'hypothèse du départ, nous voulons I (x' y') = C^{st} pour $x'^2 + y'^2 \leqslant r_o$ En vertu du principe de retour inverse de la lumière (en inversant le sens de propagation de l'onde) nous pouvons considérer le diaphragme de rayon r_o comme une source parfaitement cohérente. La cohérence spatiale entre les points P_o et P_1 sera alors définie par la relation :

$$\left|\mu_s(x,y)\right| = \left| \frac{\iint_{-\infty}^{+\infty} I(x',y')\,\exp\left[2\pi i\,(\xi x + \eta y)\right]\,dx\,dy}{\iint_{-\infty}^{+\infty} I\,(x'\ y')\,dx\,dy} \right| \qquad (32)$$

$$\left|\mu_s\ (x,y)\right| = \left| \frac{2\,J_1\,(v)}{v} \right| \qquad (33)$$

J_1 est la fonction de Bessel du 1er ordre et 1ère espèce et $v = \frac{2\pi}{\lambda}\,\frac{r_o}{R}\,\sqrt{x^2 + y^2}$; x et y étant les coordonnées du point P_1

$\left(\frac{1}{R}\,\sqrt{x^2 + y^2} = \theta\right)$

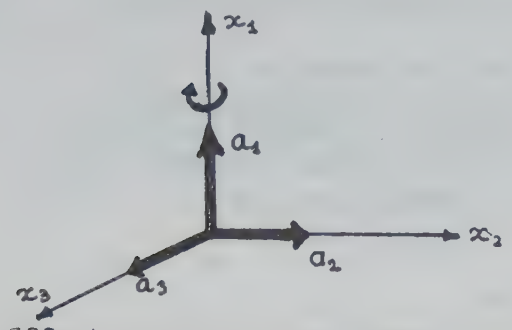
La figure ci-contre montre que J. décroit de la valeur 1 (pour v = 0) vers zéro pour v = 3.83. Quand x et y augmentent, les deux points deviennent de plus en plus décorrélés. Ils ne sont plus corrélés pour une distance

$$\overline{P_o\,P_1} = \frac{0.61\,R\lambda}{r_o} \qquad (34)$$

Si $2(P_o P_1)$ est la dimension de l'échantillon, la relation 32 fournit la dimension r_o du diaphragme telle que la lumière recueillie à l'intérieur de celui-ci soit cohérente :

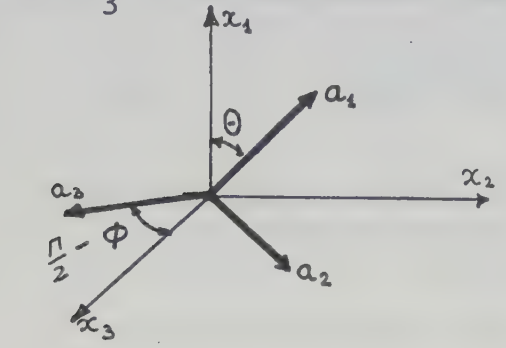
$$r_o = \frac{031\ R\lambda}{P_o P_1} = \frac{0{,}31\ \lambda}{\theta} \qquad (35)$$

B - RELATION ENTRE LES GRANDEURS MACROSCOPIQUES ET LES GRANDEURS MOLECULAIRES.



Considérez une molécule reperée par ses 3 axes principaux (a_1, a_2, a_3) confondus avec ceux du Laboratoire (x_1, x_2, x_3). Ceci est évidemment un cas très particulier. En général les axes de la molécule et ceux du Laboratoire ne sont pas confondus.

Effectuons pour nous ramener au cas plus général, la transformation suivante :(A_1 - 2) Une rotation autour de l'axe x_1 amène a_2 à un angle $\frac{\pi}{2}-\phi$ avec x_3. Puis une rotation autour de a_3 amène a_1 à un angle θ de x_1 (Fig.2)



La molécule étant uniaxe ($|a_3| = |a_2|$) il est toujours possible de choisir la situation de la figure 2 sans rien enlever à la généralité du problème. Les axes a_i sont les axes propres du tenseur de la conductivité thermique. K// est la composante suivant a_1 et les composantes suivant a_2 et a_3 sont égales et dénommées $K_\perp$

I - EXPRESSION DES COMPOSANTES DU TENSEUR DE CONDUCTIVITE MOLECULAIRE

I.1 - $K_1 // \vec{n}$

Soit x_1 la direction de l'axe principal du système, celle de l'axe optique de l'échantillon. La valeur de K suivant cette direction est donnée par la relation établie au premier paragraphe du chapitre II : (eq II.6)

$$K_1 = K// \cos^2\theta + K_\perp \sin^2\theta \qquad (1)$$

I.2.- $K_3 \perp \vec{n}$

Pour estimer la valeur de K_3, valeur de K suivant x_3, le calcul est celui du paragraphe précédent. En nous rappelant que a_3 est dans le plan $x_2 o x_3$

$$K_3(\theta) = K// \sin^2\theta \cos^2\phi + K_\perp (\cos^2\theta \cos^2\phi + \sin^2\phi)$$

Puisque le milieu est uniaxe nous pouvons prendre la valeur moyenne sur ϕ :

$$K_3 = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} K_3(\phi)\, d\phi$$

La valeur K_3 de la composante de K, suivant une direction quelconque dans le plan perpendiculaire à x_1 :

$$K_3 = \frac{1}{2}\left[K// \sin^2\theta + K_\perp (1 + \cos^2\theta)\right] \qquad (2)$$

II - EXPRESSION DES COMPOSANTES DU TENSEUR DE CONDUCTIVITE DU MILIEU

Pour relier les grandeurs définies par les relations 1 et 2 aux grandeurs macroscopiques, il faut tenir compte de la distribution angulaire (en θ) des longs axes moléculaires due à l'agitation thermique. Si $f(\theta)$ est la fonction de distribution angulaire ($\frac{1}{\pi}\int f(\theta)\sin\theta d\theta = 1$) la valeur macroscopique de $K(\theta)$ mesurée dans l'échantillon sera :

$$\overline{K} = \frac{1}{\pi}\int_0^{\pi} K(\theta)\, f(\theta)\, \sin\theta d\theta$$

soit

$$\overline{K//} = K// \ \overline{\cos^2\theta} + K_\perp \overline{\sin^2\theta}$$

$$\overline{K_\perp} = \frac{1}{2}\left[K// \ \overline{\sin^2\theta} + K_\perp \ (1 + \overline{\cos^2\theta})\right] \qquad (3)$$

La relation 3 fournit donc, en fonction des composantes moléculaires, les valeurs de la conductivité thermique dans les directions parallèles et perpendiculaires à l'axe optique de l'échantillon.

Les valeurs moyennes de $\sin\theta$ et $\cos\theta$ peuvent être exprimées en fonction du paramètre d'ordre S :

$$\overline{\cos\theta}^2 = \frac{1}{3}(1 + 2S) \text{ et } \overline{\sin\theta}^2 = \frac{2}{3}(1 - S)$$

finalement

$$K// = \frac{K// \ (2 + S) - 2\, K_\perp\, (1 - S)}{3S} \qquad (4)$$

$$K_\perp = \frac{K_\perp \ (1 + 2S) - K// \ (1 - S)}{3S}$$

Valeurs des conductivités thermiques moléculaires déduites des valeurs expérimentales $\overline{K//}$ et $\overline{K}$.

III - VARIATION DE S AVEC LA TEMPERATURE [x]

Pour déterminer la variation de S avec la température, rappelons brièvement les hypothèses de départ de la théorie de Maier et Saupe[xx] de la phase nématique.

Ces auteurs considèrent un ensemble de molécules rigides (de forme bâtonnet) chaque molécule est donc parfaitement définie dès que l'on connait la direction de son axe long repéré par les angles polaires θ et ϕ.

---

x Voir P.G. DE GENNES : "Physics of Liquid Crystals" Clarendon Press OXFORD (1975)

xx W. MAIER et A. SAUPE : Z Naturf. A13, 564 (1958) ; A14, 882 (1959) A15, 287, (1960)

Le milieu sera décrit au moyen d'une fonction thermodynamique par exemple l'enthalpie libre par molécule : G. Cette fonction se compose de trois termes :

G_1 (p,T) qui est l'enthalpie libre (par molécule) de la phase isotrope

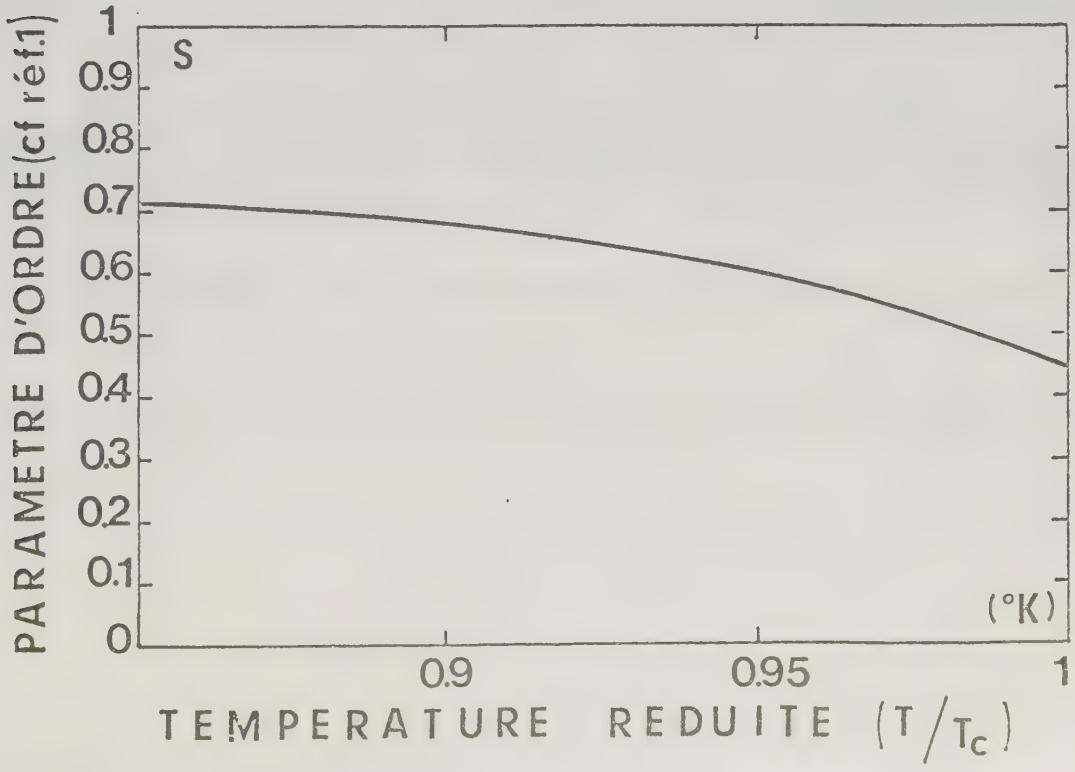
G_2 (p,T) qui rend compte d'abaissement d'entropie du système provoqué par l'anisotropie de distribution angulaire des longs axes des molécules.

G_3 (p,T) qui décrit les effets d'interaction moléculaire. On admet que G_3 (p,T) est proportionnel au carré du paramètre d'ordre S :

$$G_3 (p,T) = - U (p,T) S^2$$

U(p,T) est du aux forces de Van der Waals (indépendantes de T) et aux empêchements stériques lesquels dépendent de T.

Si l'on néglige la contribution due aux empêchements stériques devant celle qui provient des interactions de Van der Waals, U est alors indépendant de la température et le paramètre d'ordre S devient une fonction universelle de T/Tc. Tc = température de transition nématique - liquide. Nous avons admis par la suite que S est bien une fonction universelle de T/Tc:



C CALCUL DES COEFFICIENTS DE CONDUCTIVITE THERMIQUE A L'AIDE DU MODELE ELECTRIQUE

Le calcul de la conductivité thermique d'un milieu constitué de molécules de longueur L se ramène à l'estimation de la conductivité électrique d'un milieu hétérogène constitué de cylindres de longueur L-d et rayon R, parfaitement conducteurs ($K = \infty$) plongés dans un milieu homogène de conductivité k_o .

A) DIRECTION PERPENDICULAIRE AUX CYLINDRES.

Même avec toutes nos hypothèses simplificatrices, le calcul de la conductivité dans cette direction, est assez complexe. Nous avons tourné la difficulté en remplaçant le problème d'électrocinétique par celui d'électrostatique. De la valeur de la capacité équivalente du milieu C, nous avons déduit sa résistance R :

$$R = \varepsilon_o / C k_o$$

B) DIRECTION PARALLELE AUX CYLINDRES.

Dans cette direction, la difficulté principale provient du fait que dans une phase du type S_B, les plans successifs ne sont corrélés que sur une longueur relativement faible. Nous nous sommes limités à calculer la conductivité dans les deux cas extrêmes :

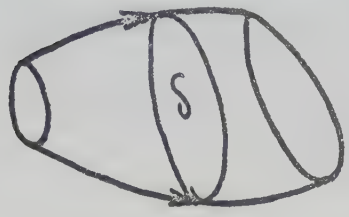
1) tous les plans sont exactement superposés,

2) la couche immédiatement supérieure a glissé de a/2 où a est le paramètre du réseau.

A) DIRECTION PERPENDICULAIRE AUX CYLINDRES

A. I - EQUIVALENCE ELECTROCINETIQUE - ELECTROSTATIQUE

Considérons un conducteur à 3 dimensions à l'intérieur duquel règne un champ électrique $\vec{E}$, soit I l'intensité du courant qui traverse une surface S. La densité du courant, i = I/S est proportionnelle à $\vec{E}$:



$$\vec{i} = k_o \vec{E} \qquad (1)$$

k_o qui ne dépend que de la nature du conducteur, représente la conductivité électrique du milieu.

Si nous admettons qu'en régime permanent, le champ E résulte de la répartition des charges dans le conducteur et dans l'espace alors :

$$\vec{E} = - \overrightarrow{\text{grad}}\, V$$

soit

$$\vec{i} = - k_o \overrightarrow{\text{grd}\, V} \qquad (2)$$

En régime permanent, il n'y a pas d'accumulation des charges :

$$\text{div}\, \vec{i} = 0$$

soit encore

$$\Delta V = 0$$

L'équation 3 montre que la solution d'un problème électrocinétique coïncide avec la solution d'un problème électrostatique où $\vec{i}$ serait remplacé par le champ $\vec{E}$.

A. II - EQUIVALENCE CONDUCTIVITE - CAPACITE

Soient deux électrodes équipotentielles V_1 et V_2

- En électrocinétique, calculons la résistance du milieu qui les sépare.

L'intensité totale I est :

$$I = \iint \vec{i}\, \vec{dS} = - k_o \iint \overrightarrow{\text{grd}\, V}\, \vec{dS} \qquad (4)$$

et

$$I = \frac{V_1 - V_2}{R}$$

- En électrostatique, calculons la capacité du milieu.
  La charge d'une électrode est :

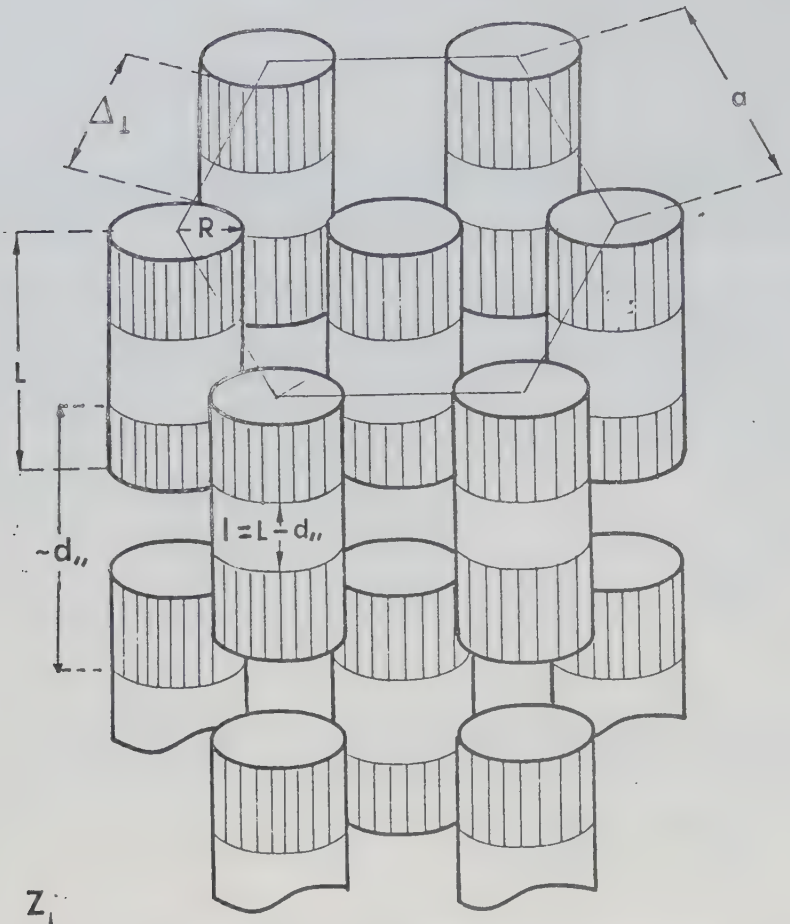
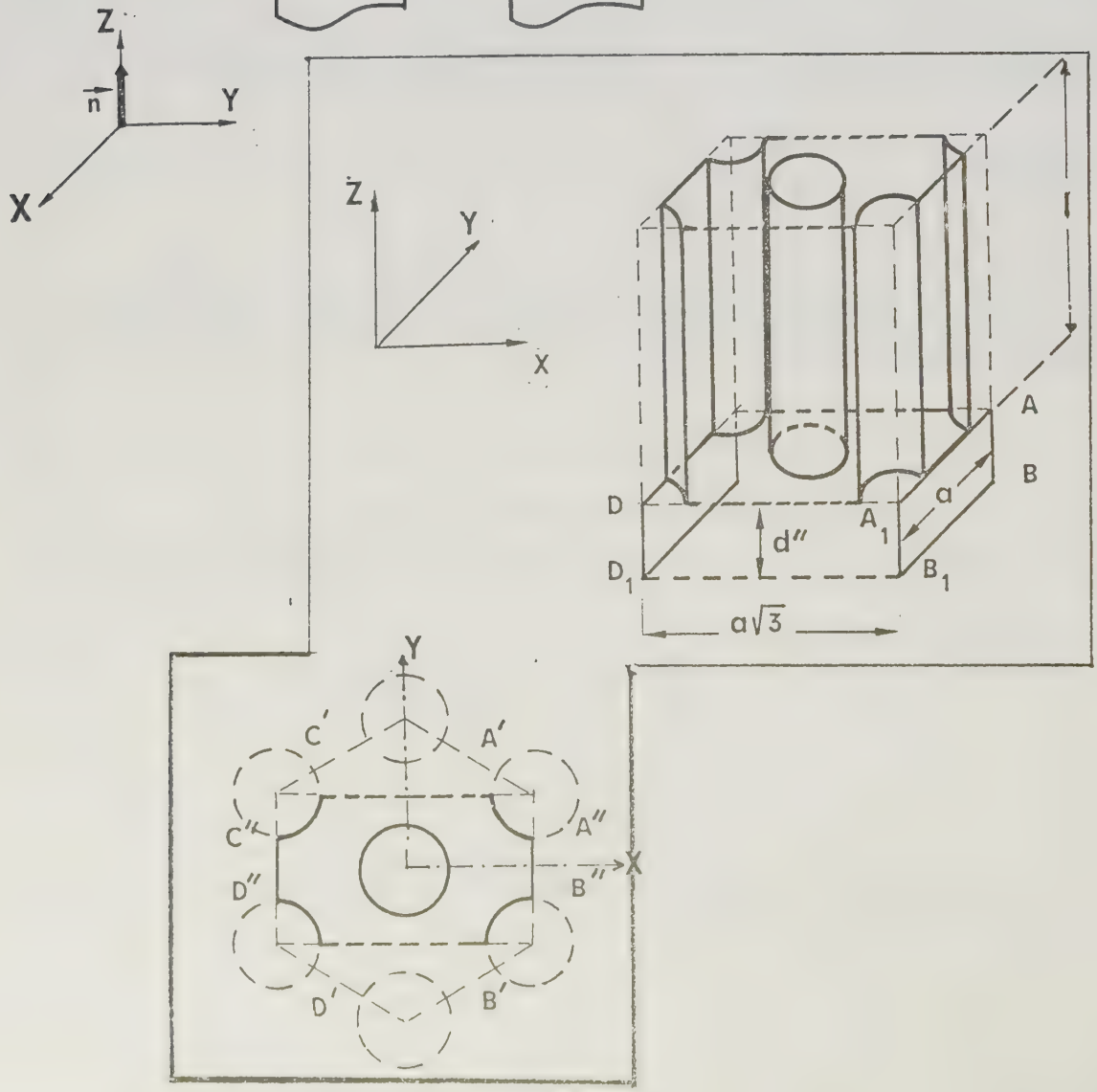


FIG. 1



$$Q = \varepsilon_o \iint \vec{E}\, d_S = - \varepsilon_o \iint \overrightarrow{grd}\, V\, \vec{d}_S \qquad (5)$$

et

$$C = \frac{V_1 - V_2}{Q} \qquad (5bis)$$

• Puisque $i = k_o \vec{E}$ les relations précédentes conduisent à :

$$\frac{I}{k_o} = \frac{Q}{\varepsilon_o} \qquad (6)$$

soit en remplaçant I et Q par des expressions en fonction de $V_1 - V_2$:

$$R = \frac{\varepsilon_o}{C\, k_o} \qquad (7)$$

Si donc nous sommes capables de calculer la capacité du milieu ; l'éq. (7) nous permettra d'en déduire la conductivité équivalente.

A. III - CALCUL DE LA CAPACITE DU MILIEU

III. 1 - Définition d'un condensateur élémentaire

Remarquons que, pour des raisons de symétrie, le cylindre situé à l'origine des axes ainsi que l'axe Y sont au potentiel nul. Les courbes A' A" B' B" et C' C" D' D" fig (1a) représentent les projections, sur un plan perpendiculaire aux cylindres, des surfaces équipotentielles. Les potentiels de ces surfaces sont de même module mais de signe contraire.

• Ces deux surfaces définissent un condensateur de hauteur 1 égale à celle des cylindres et de capacité C_1

• Pour tenir compte d'un espace éventuel entre les couches successives des conducteurs, ajoutons en parallèle un condensateur plan dont les électrodes (AA_1 BB_1 et $C_1 C D_1 D$) sont à une distance a $\sqrt{3}$ l'une de l'autre (Fig. 1b). Nous avons le droit de considérer ces surfaces comme équipotentielles puisque nous négligeons les effets des bords. Soit C_2 la capacité de ce conducteur.

Le condensateur élémentaire est un parallélépipède de base A_1 B_1 C_1 D_1 et de hauteur $1 + d_{''} = L$. Sa capacité est :

$$C_e = C_1 + C_2 \qquad (8)$$

Le milieu sera engendré en associant, en parallèle $1/aL$ des condensateurs ainsi définis ($\frac{1}{a}$ dans la direction Y et $\frac{1}{L}$ dans celle de Z)

Puis 1/a$\sqrt{3}$ des condensateurs résultants seront associés en série.

La capacité du milieu sera donc :

$$C = C_e\sqrt{3}/L \qquad (9)$$

III. 2 - Calcul de la capacité du condensateur élémentaire

2.1. - Calcul de C_1

Les équations 5 et 5 bis montrent que le problème sera résolu si nous sommes capables de déterminer :

1) La valeur du potentiel de la surface A' A" B' B"
2) La charge portée par chaque surface

2.1.1. - Calcul du potentiel

a) Potentiel créé par un champ uniforme en présence d'un cylindre à l'origine.

Nous allons montrer que le potentiel à l'extérieur du cylindre est celui qui serait créé par un dipole cylindrique placé à l'origine des axes dans un champ uniforme $\vec{E}$.

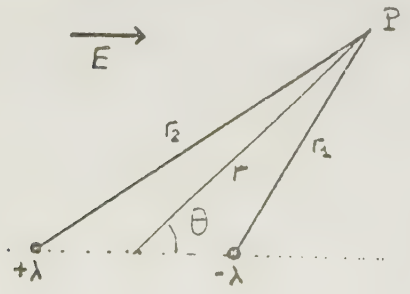
En effet, le champ électrique créé par une distribution rectiligne des charges (obtenu à l'aide du théorème de Gauss) a pour expression

$$E = \frac{\lambda}{2\pi\varepsilon_o r}$$

où λ est la densité linéaire des charges. On en déduit aisément l'expression du potentiel :

$$V_{(r)} = \frac{\lambda}{2\pi\varepsilon_o} \operatorname{Ln}\left(\frac{1}{r}\right) + C^{st} \qquad (10)$$

Le potentiel créé au point P par deux fils de charge contraire et situés respectivement à une distance r_1 et r_2 du point considéré sera :



$$V_{(r)} = \frac{\lambda}{2\pi\varepsilon_o} \operatorname{Ln}\left(1 + \frac{r_2 - r_1}{r_1}\right) \qquad (11)$$

Quand la distance, d, entre les deux fils devient petite devant r, r_1 et $r_2 \to r$ et $(r_2 - r_1)/r_1 \longrightarrow d\cos(\theta/r)$

Le potentiel créé par un dipole cylindrique a pour expression :

$$V_1(r, \theta) = \frac{\lambda d}{2\pi\varepsilon_o} \frac{\cos\theta}{r} \qquad (12)$$

Et l'expression du potentiel créé par un champ constant est :

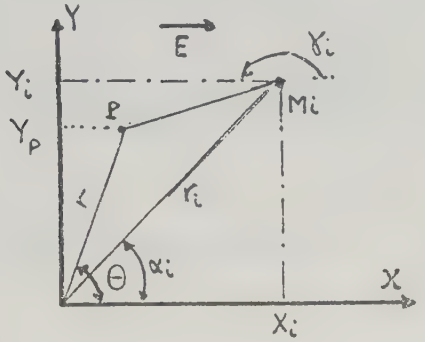
$$V_2(r\ \theta) = - E_r \cos \theta \qquad (13)$$

Le théorème de superposition permet d'en déduire le potentiel $V(r, \theta)$ créé par un dipole cylindrique en présence d'un champ électrique constant :

$$V(r, \theta) = V_1 + V_2$$

On remarquera que l'équipotentielle $V(r, \theta) = 0$ est un cylindre de rayon $r = \sqrt{\frac{\lambda d}{2\pi\varepsilon_o E}}$. Autrement dit la condition $V = 0$ pour $r = R$; rayon du cylindre, fournit une relation entre E et $\frac{\lambda d}{2\pi\varepsilon_o}$

b) Cylindre placé à un endroit quelqonque



Un cylindre situé en M_i crée en un point P un potentiel $V(d_i, \gamma_i)$ tel que

$$V_P(d_i, \gamma_i) = -A \frac{\cos\gamma_i}{d_i} = V_P(i)$$

Soit r_i la distance entre l'origine et M_i et soit α_i l'angle que fait r_i avec l'axe des W.

Un calcul élémentaire montre que :

$$\cos\gamma_i = \frac{r\cos\theta_i - r_i\cos\alpha_i}{d_i}$$

Le potentiel s'écrit donc :

$$V_i = A \frac{r_i \cos\alpha_i - r\cos\theta}{d_i^2} = A.G\ (r_i, d_i, \alpha_i)$$

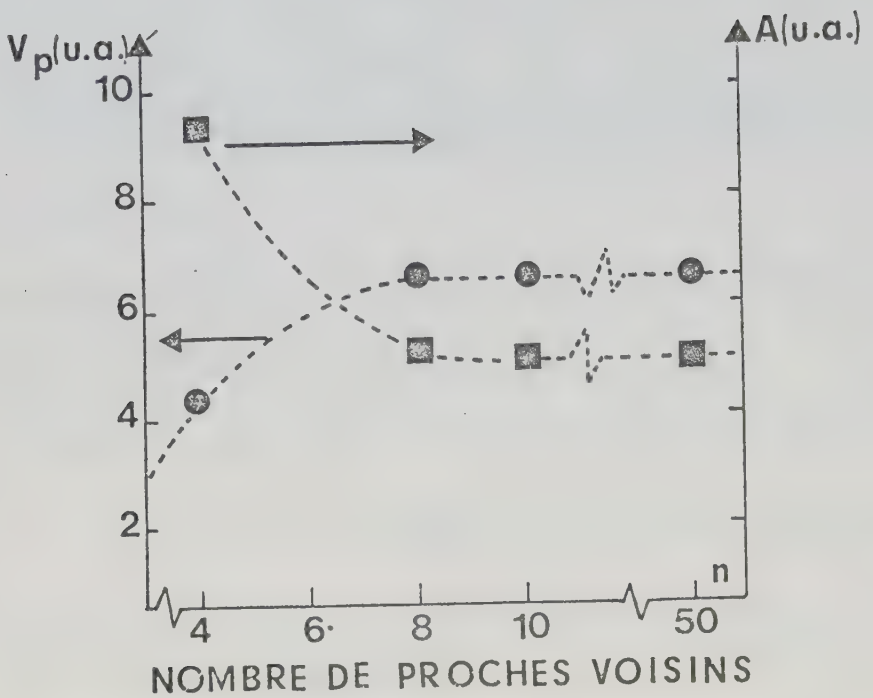
c) Cas d'un ensemble de cylindres

En présence d'un champ E le potentiel au point P sera :

$$V_P = A \sum_{i=-n}^{+n} G\ (r_i, d_i, \alpha_i) - E_r \cos\theta$$

L'expression devient un peu plus simple en coordonnées cartésiennes : Soient X_p et Y_p, les coordonnées du point P et X_i et Y_i celles du point M_i, alors :

FIG. 2


V_p(u.a.)
A(u.a.)
10
8
6
4
2
n
4
6
8
10
50
NOMBRE DE PROCHES VOISINS

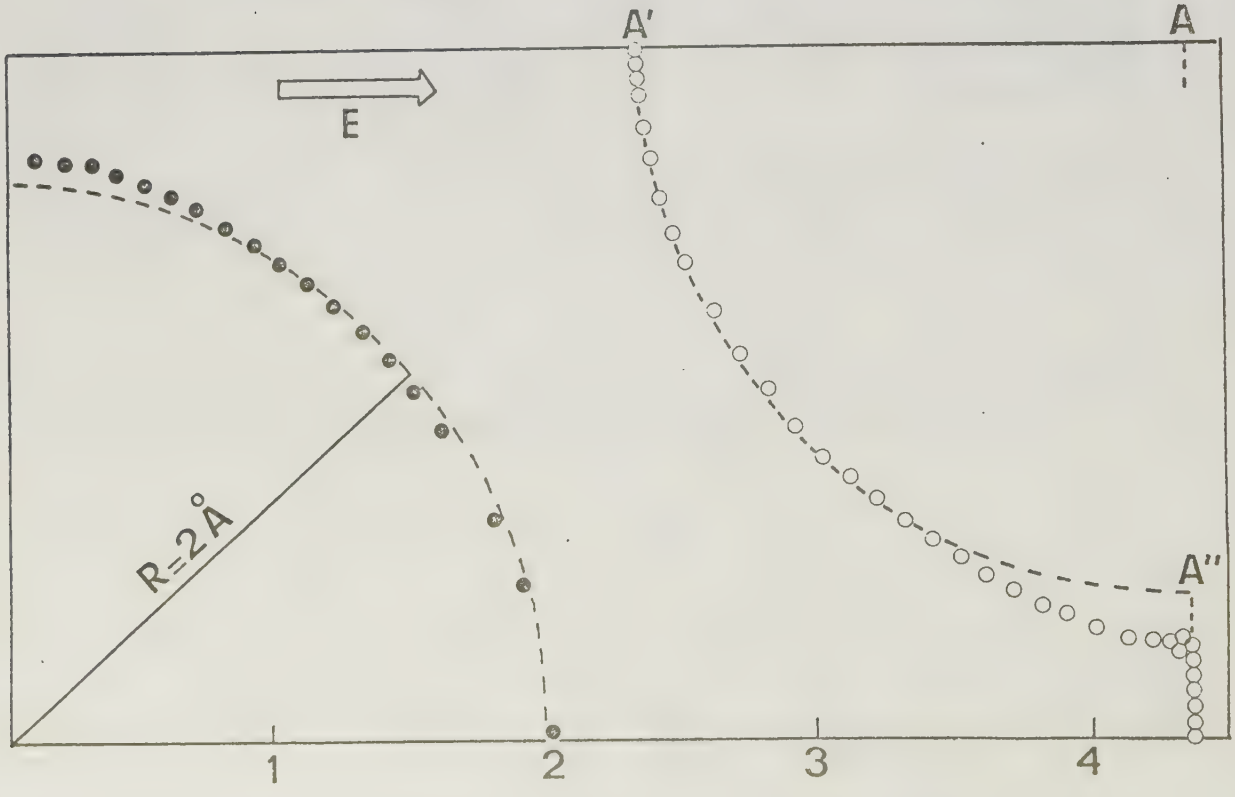

A'
A
E
R=2Å
A''
1
2
3
4

FIG. 3

$$G_{(i)} = \frac{X_i - X_p}{(X_i - X_p)^2 + (Y_i - Y_p)^2}$$

et V_p s'écrit :

$$V_{(X_p\ Y_p)} = A \sum_{i,j=-n}^{+n} \frac{X_i - X_p}{(X_i - X_p)^2 + (Y_i - Y_p)^2} - EX_p \qquad (15)$$

La constante A sera déterminée par la condition $V\ (Y = 0\ X_p = R) = 0$

R étant le rayon du cylindre, soit :

$$A = \frac{E \cdot R}{\sum_{i,j} \frac{X_i - R}{(X_i - R)^2 + (Y_j)^2}} \qquad (16)$$

Pour un réseau hexagonal compact, si a est le paramètre de la maille élémentaire, les valeurs successives de X seront données par :

$$X_i = i\ a\ \sqrt{3}/2\ ;\quad i \in [-n + n] \qquad (17)$$

Celles de Y_j (calculées pour chaque valeur de i) par :

$$Y_j = \left[\frac{1 - (-1)^i}{4} + j\right] a\ ;\quad j \in [-n + n] \qquad (18)$$

De façon très générale on peut dire que la constante A dépend du rayon du cylindre R et de la constante de la maille :

$$A = A\ (R, a)$$

d) Calcul de $V_{(X_p, Y_p)}$

Dans l'expression de V_p les X_i et Y_i correspondent aux coordonnées des cylindres successifs, disposés suivant un réseau héxagonal compact. Les diverses valeurs des X_i seront obtenues à l'aide de la relation (17) et pour chaque valeur de i Y prend des valeurs fournies par l'éq. (18). n est le nombre des proches voisins sur l'axe X.

Les calculs numériques seront limités aux dix proches voisins. Les premiers essais montrent en effet que les cylindres situés en dehors du cercle de rayon $20 \cdot a \cdot \sqrt{3}$ ne modifient pas les valeurs de V_p et A(a,R) à la 5e décimale près. (Fig. 2)
En déterminant la valeur de A (a = 5 ; R = 2) à l'aide de

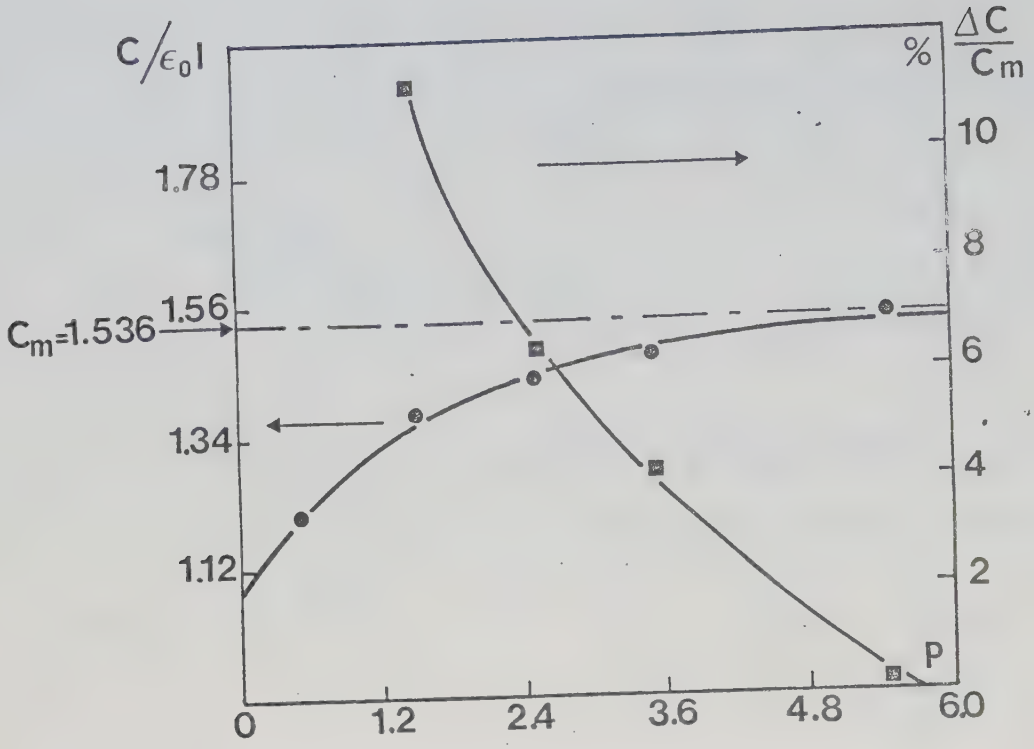

C/ε₀l
ΔC/Cm
%
1.78
1.56
Cm=1.536
1.34
1.12
10
8
6
4
2
P
0
1.2
2.4
3.6
4.8
6.0

FIG. 4

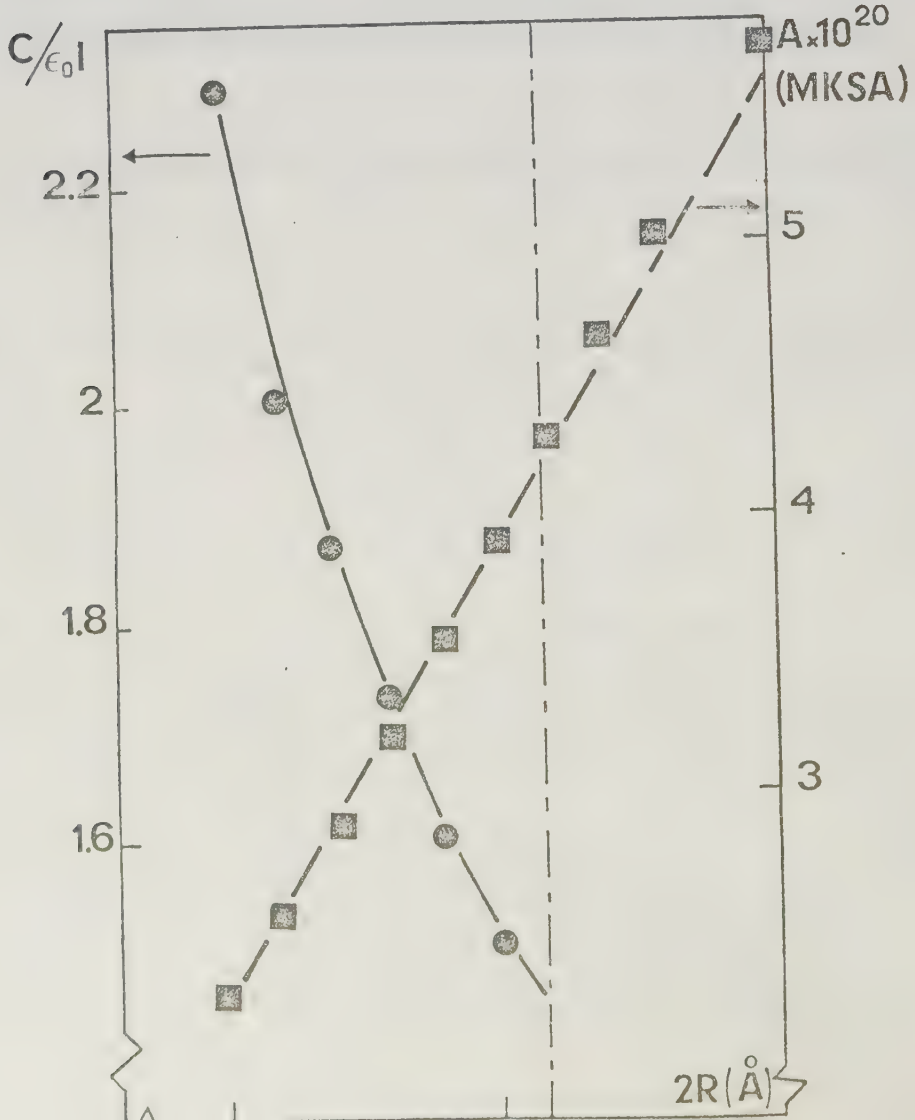

C/ε₀l
A×10²⁰
(MKSA)
2.2
2
1.8
1.6
5
4
3
2R(Å)

FIG. 5

l'éq. (16) nous avons tracé dans le plan XOY l'équipotentielle V(X, Y)= 0
La figure 3 représente l'équipotentielle dans le cadran supérieur. Elle n'est pas parfaitement circulaire, toutefois l'écart à la circonférence de rayon R = 2, toujours inférieur à 5 %, a été jugé acceptable.*

2.1.2. - Calcul de la charge Q ; et de C_1

Pour déterminer la valeur de la charge Q portée par l'équipotentielle A' A" B' B", nous avons calculé les composantes du champ électrique

$$E_P = - \overrightarrow{grd_P} V$$

en chaque point de celle-ci.

Puis la valeur de Q' fut calculée, pour des "cylindres" de longueur l = 1 , à l'aide du théorème de Gauss :

$$\frac{Q(t)}{\varepsilon_o} = \iint \vec{E} \, \vec{d} \, \vec{S}$$

Les résultats dépendent fortement du nombre des intervalles, t , découpés sur la partie A' A" de l'équipotentielle.

La variation de $\frac{Q'(t)}{\varepsilon_o}$ et donc de $\frac{C'(t)}{\varepsilon_o}$ (C'(t) : capacité par unité de longueur du cylindre) est de forme : (Fig.4)

$$\frac{C'(t)}{\varepsilon_o} = \alpha \left[1 - \exp(-bt) \right]$$

avec

$$\alpha = 1.536 \text{ et } b = 6.410^{-3}$$

Au lieu de découper l'équipotentielle A' A" en t intervalles égaux, on peut également privilégier les points proches de A' qui contribuent le plus dans le calcul de Q'/ε_o. Avec le découpage à pas variable, on obtient le même résultat qu'avec 500 découpages à pas fixe : Pour R = 2A° et a = 5A° : $\alpha = 1.507$. On en déduit la valeur de la capacité C_1 pour des cylindres de longueur l :

$$C_1 = \alpha \varepsilon_o l = 1.507 \, \varepsilon_o l$$

Nous avons déjà signalé que la constante A (eq 15) dépend d'une manière implicite des constantes du réseau. Il en est de même pour $\alpha = C_1/\varepsilon_o l$.

La fig. 5 montre cette dépendance en fonction de R ; gardant la valeur de a fixée et égale à 5A°.
Pour 2R < 4.16 A° la partie A" B' de l'équipotentielle disparait. Les équipotentielles qui figurent les "cylindres" ne se referment plus et le modèle cesse d'être valable.

---

x L'équipotentielle de rayon R, figurant la partie centrale de la molécule, est donc un pseudocylindre de longueur l. Nous allons pour simplifier l'appeler "cylindre"

2.2. - Calcul de C_2

Le calcul de la capacité du condensateur plan est immédiat :

$$C_2 = \frac{\varepsilon_o \, d_{//}}{\sqrt{3}}$$

2.3. - Capacité du condensateur élémentaire, conductivité K

La capacité du condensateur élémentaire C_e pour un cylindre de longueur l s'écrit :

$$C_e = C_1 + C_2 = \frac{\varepsilon_o \, d_{//}}{\sqrt{3}} + \alpha l \varepsilon_o$$

Compte tenu des équations 7 et 9 on en déduit la conductivité équivalente du milieu :

$$K_{\perp} = \left(\frac{k_o}{L}\right)\left[\alpha \, L \sqrt{3} + d_{//} \, (1 - \alpha\sqrt{3})\right] \qquad (19)$$

Rappelons que $K_{\perp}$, à travers α, dépend du rayon du cylindre ou encore de la distance entre les cylindres si on fixe la valeur du paramètre du réseau a.

B) DIRECTION PARALLELE AUX CYLINDRES

Le calcul peut être fait directement en estimant la résistance équivalente dans la direction perpendiculaire au plan XOY.
Pour des raisons évoquées en introduction, nous l'avons fait dans deux cas extrêmes.

I) Tous les plans sont exactement superposés. La maille élémentaire est celle de la figure 1.

II) La couche des cylindres immédiatement supérieure a glissé, dans la direction Y, d'une distance a/2 (a étant la distance entre proches voisins) par rapport à la couche précédente. (Fig. 6)

B. I - CALCUL DE LA RESISTANCE DANS UN MILIEU ORDONNE

La surface totale des cylindres par maille est :

$$S = 2 \pi R^2$$

La résistance en regard sera donc :

$$r_1 = \frac{1}{\gamma_o} \quad \frac{d_{//}}{2 \pi R^2}$$

La résistance de la surface complémentaire sera :

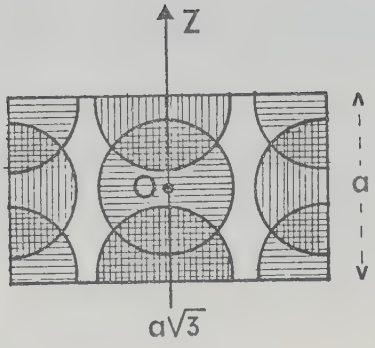


FIG. 6

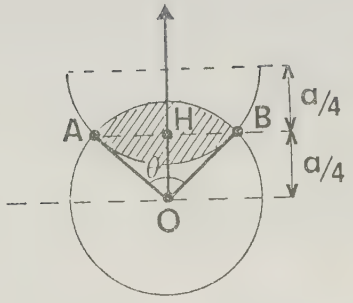


FIG. 6 b

$$P_2 = \frac{1}{k_o} \frac{L}{a^2\sqrt{3} - 2\pi R^2} \quad ; \; a^2\sqrt{3} > 2\pi R^2$$

La résistance de la maille sera donc :

$$P_m = \left[P_1^{-1} + P_2^{-1}\right]^{-1}$$

Il y a L^{-1} résistances branchées en série donc

$$P_o = L^{-1} P_m$$

Le volume conducteur sera engendré en combinant, en parallèle $(a\sqrt{3})^{-1}$ résistance de valeur P_o dans la direction X puis a^{-1} résistances résultantes dans la direction Y :

$$P_T = \frac{a^2\sqrt{3}}{L} P_m$$

avec

$$P_m = \frac{1}{k_o} \frac{dL}{2\pi R^2 L + d(a^2\sqrt{3} - 2\pi R^2)}$$

On en déduit la valeur de la conductivité :

$$K_{//} = \frac{k_o}{a^2\sqrt{3}\, d} \left[2\pi R^2 L + d(a^2\sqrt{3} - 2\pi R^2)\right] \qquad (20)$$

B. II - GLISSEMENT DE a/2 D'UNE COUCHE PAR RAPPORT A L'AUTRE

La projection de la maille élémentaire, de longueur 2L, sur le plan XOY est représentée sur la Fig 6

Soit S la surface d'intersection du cercle de centre O avec celui centré en Y = a/2

- La résistance de la maille à l'endroit où les deux cylindres sont en regard sera :

$$P_1 = \frac{1}{k_o} \frac{2d}{4S}$$

- La résistance à l'endroit où il n'y a qu'un seul cylindre de longueur L - d pour une longueur 2L de la maille sera :

$$P_2 = \frac{1}{k_o} \frac{L + d}{4\pi R^2 - 8S}$$

- Enfin la résistance correspondante à la surface restante sera :

$$P_3 = \frac{1}{k_o} \frac{2L}{a^2\sqrt{3} + 4S - 4\pi R^2}$$

On en déduit comme précédemment la conductivité équivalente du milieu :

$$K_{\perp\!\!\perp} = \frac{k_o}{a^2\sqrt{3}d(L+d)} \left[d^2 \left(a^2\sqrt{3} + 4S - 4\pi R^2\right) + dL \left(a^2\sqrt{3} - 8S + 4\pi R^2\right) + 4SL^2 \right] \quad (21)$$

. La surface S est facilement déterminée à partir des considérations élémentaires. (Fig 6b), soient :

1) s la surface comprise entre l'arc de cercle et la corde AB
$S = 2\,s$

2) S_1 la surface du secteur circulaire d'angle θ et rayon R

$$S_1 = \frac{\theta}{2} \frac{\pi}{180} R^2$$

où θ est exprimé en degrés : $\frac{\theta}{2} = \text{Arc cos } (a/4R)$

3) S_2 la surface du triangle OAB

$$S_2 = OH\ HB$$

où OH = a/4 par construction et $HB = \left(R^2 + \frac{a}{4}^2\right)^{1/2}$

On a donc

$$S = 2\,(S_1 - S_2)$$

C) DETERMINATION DE K_o et $d_{\perp\!\!\perp}$

C. I - EQUATION FOURNISSANT $d_{\perp\!\!\perp}$

● A l'aide des équations (19) et (20) on obtient une équation du 2e degré en d. En posant $Q = K_{\perp\!\!\perp}/K_{\perp}$:

$$d^2\left[Qa^2\sqrt{3}\,(1 - \alpha\sqrt{3})\right] + dL\left[a^2\sqrt{3}\,(\alpha Q\sqrt{3} - 1) + 2\pi R^2\right] - 2\pi R^2L^2 = 0$$

Cette équation n'a qu'une racine réelle positive, d_1, pour chaque valeur de L.

● Les équations (19 et 21) conduisent également à une équation en α indépendante de K_o :

$$d^3\left[a^2Q\sqrt{3}\,(1-\alpha\sqrt{3})\right] + d^2L\left[a^2\sqrt{3}(Q-1) - 4(S-\pi R^2)\right] + dL^2\left[a^2\sqrt{3}(\alpha Q\sqrt{3}-1) + 4(2S-\pi R^2)\right] - 4L^3S = 0$$

Cette équation n'a qu'une seule racine réelle positive, d_2, pour chaque valeur de L
Nous avons pris pour $d_{\perp\!\!\perp}$ la valeur moyenne

$$d_{\perp\!\!\perp} = \frac{1}{2}(d_1 + d_2) \quad (22)$$

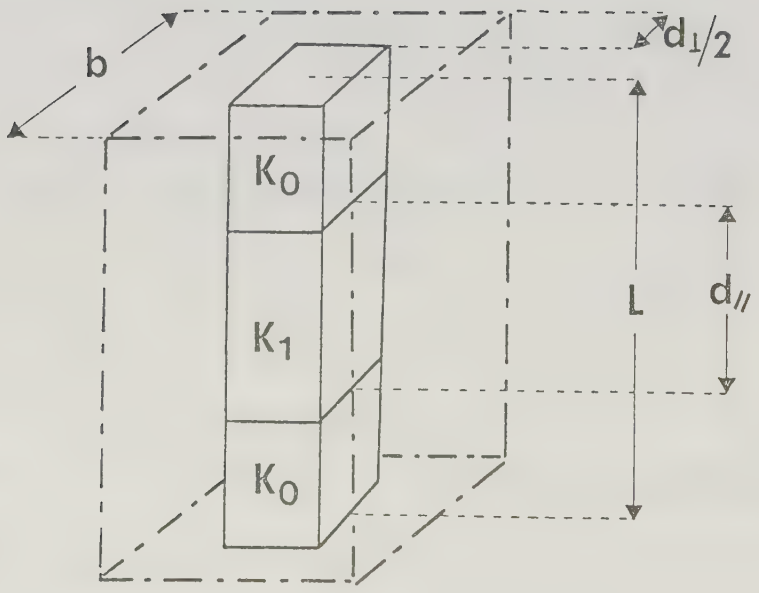


FIG. 7

C. II DETERMINATION DE K_o

La valeur de K_o est déterminée à partir de la relation (19) :

$$K_o = \frac{K}{\alpha\sqrt{3} + \frac{d_{\prime\prime}}{L}(1 - \alpha\sqrt{3})} \qquad (23)$$

En fait c'est la valeur de D_o qui nous intéresse. On l'obtiendra en divisant les deux membres de la relation obtenue par ρC_p et en prenant pour D la valeur déterminée expérimentalement.

$$D_o = \frac{D_\perp}{\alpha\sqrt{3} + \frac{d_{\prime\prime}}{L}(1 - \alpha\sqrt{3})} \qquad (24)$$

D) CONDUCTIVITE FINIE DU MOTIF CENTRAL.

Nous nous proposons de voir comment les résultats du modèle précédents sont modifiés lorsqu'on admet une conductivité $K \neq K_o$ dans la partie centrale de la molécule.
Pour simplifier les calculs et les rendre analytiques, nous supposerons que les molécules paralléléPipédiques sont disposées sur un réseau tétragonal dont la maille élémentaire ainsi que les paramètres sont définis sur la FIG (7). En négligeant les effets de bord, on montre facilement que les conductivités $K_{\prime\prime}$ et $K_\perp$ de la maille élémentaire sont :

$$k_{\prime\prime} = \frac{K_o^2\left[b^2 - (b-d)^2\right] 1 + KK_o\left[L(b-d)^2 + d_{\prime\prime}(b^2 - (b-d)^2)\right]}{L(1K_o + d_{\prime\prime}K)}$$

$$k_\perp = \frac{K_o^2\left[Lb - (L - d_{\prime\prime})(b-d)\right](b-d) + KK_o\left[Lbd - (L-d_{\prime\prime})(b-d)\,d + b(b-d)(L\right.}{K_o b(b-d) + Kbd}$$

Dans la direction parallèle au grand axe, il y a L^{-1} cellules en série et b^{-2} en parallèle. Dans cette direction, la conductivité de l'échantillon sera :

$$K_{\prime\prime} = \frac{k_{\prime\prime}L}{b^2} \qquad [C\text{-}25]$$

Dans la direction perpendiculaire au grand axe, il y a b^{-1} cellules en série et $(Lb)^{-1}$ en parallèle. La conductivité dans cette direction s'écrit :

$$K_\perp = \frac{K_\perp}{L} \qquad [C\text{-}26]$$

Les relations 25 et 26 conduisent à deux équations du 2ème degré en K_o.
En remplaçant, dans la relation 25, $k_{\prime\prime}$ par sa valeur et en ordonnant suivant les puissances décroissantes de K_o on obtient :

$$K_o^2 r_1 + K_o(r_2 + Kr_3) + K_o\, r_4 = 0 \qquad [C\text{-}27]$$

de même, l'équation 26 conduit à :

$$K_o^2 r_5 + K_o(r_7 + Kr_6) + Kr_8 = 0 \qquad [C\text{-}28]$$

où les r_i ($i = 1.....8$) sont des combinaisons des paramètres géométriques de la maille : $r = f(b, L, d, d_{\prime\prime})$.

Des relations C-27 et 28 on déduit une relation entre K_o et K :

$$K = \frac{r_{16} K_o}{r_{17} + K_o r_{15}} \qquad [C\text{-}29]$$

où on a posé : $r_{16} = (r_1 r_7 - r_2 r_5)$; $r_{15} = (r_1 r_6 - r_3 r_5)$ et $r_{17} = (r_1 r_8 - r_4 r_5)$.

En remplaçant dans (C-27) K par son expression en fonction de K_o, on obtient :

$$K_o^2(r_1 r_{15}) + K_o(r_1 r_{17} + r_2 r_{15} - r_3 r_{16}) + r_2 r_{17} - r_4 r_{16} = 0 \qquad [C\text{-}30]$$

équation dont les racines fournissent pour chaque valeur de L, la valeur de K_o. On en déduit K à l'aide de la relation C-29.

D. I - COMPARAISON AVEC LE MODELE PRECEDENT ($K = \infty$)

Lorsque $K = \infty$, les résultats doivent être comparables à ceux qui furent obtenus à l'aide du modèle cylindrique. En divisant les équations C-25 et 26 par ρC_p et en posant $D = \frac{K}{\rho C_p} = \infty$, il vient :

$$D_{\prime\prime} = \frac{D_o}{b^2}\left[\frac{L(b-d)^2}{d_{\prime\prime}} + b^2 - (b-d)^2\right]$$

$$D_{\perp} = \frac{D_o}{Ib}\left[Lb - (L - d_{\prime\prime})(b-d) + (L - d_{\prime\prime})(b-d)\frac{b}{d_{\prime\prime}}\right]$$

Remarquons que le rapport $D_{\prime\prime}/D_{\perp}$ permet de déterminer $d_{\prime\prime}$ dès que la valeur de $d_{\perp} = d$ est fixée.
Pour des valeurs comparables à celles du modèle cylindrique ($d = 1$ Å et $b = 5$ Å) le tableau (V 2) fournit à partir des valeurs de κ extrapôlées à $S = 1$ (κ^1) les valeurs de $d_{\prime\prime}$ et D_o.

Les valeurs moyennes de $d_{\prime\prime}$ ($=1.4 \pm 0.3$)Å et celle de D_o ($=1.2 \pm 0.3$) x 10^{-4} $cm^2 sec.^{-1}$ sont comparables à celles du modèle précédent :

$$d_{\prime\prime} = (1.7 \pm 0.6)\text{Å} \text{ et } D_o = (2 \pm 0{,}5)10^{-4} cm^2 sec.^{-1}.$$

La simplification apportée au modèle cylindrique n'est donc pas trop dramatique.

D. II - $K \neq \infty$ - CONFRONTATION AVEC LES VALEURS EXPERIMENTALES

Les relations C-30 et 29, divisées par ρC_p, fournissent pour chaque valeur de $\kappa^1_{\prime\prime}$ et κ^1 (extrapôlée à $S = 1$) les valeurs correspondantes de

κ_o et κ. Seules les valeurs positives ont une signification physique. Le calcul montre que κ_o et $\kappa > 0$ que si $d_{\parallel} < d^{\circ}_{\parallel}$, où $d^{\circ}_{\parallel}$ est une fonction de $d_{\perp}$. Pour une valeur typique de d = 1 Å : $d^{\circ}_{\parallel}$ = 1.2 Å.

Le tableau C- 1 regroupe l'ensemble des résultats obtenus pour $d_{\perp} = 1$ Å
Dans ce cas, une seule des racines de l'équation (C-30) est positive ; il en est de même pour κ.

Globalement, les résultats obtenus confirment ceux du modèle cylindrique.
1) $D >> D_o$ dans tous les cas $50 < D/D_o < 240$ avec $\langle D_o \rangle$ $(1.3 \pm 03)10^{-4} cm^2 sec^{-1}$
2) d << L = longueur moléculaire. Le modèle présenté reste trop grossier pour distinguer entre les contributions des chaînes et celle de la partie centrale de la molécule.

TABLEAU[+] C - 1

NOM	Do	d1	d1/Do	d	L
PAA1	1.4	66.7	46.4	1.30	19.32
PAA4	1.0	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
PAA5	1.2	65.5	[illegible]	[illegible]	[illegible]
PAA6	1.1.	91.3	[illegible]	[illegible]	[illegible]
PAA7	1.1.	73.5	67.8	[illegible]	[illegible]
PAA8	1.8	49.3	26.6	2.10	36.82
PAA9	1.2	49.5	[illegible]	[illegible]	[illegible]
MBBA	1.6	91.5	[illegible]	1.27	20.60
BBOA	0.9	145.0	[illegible]	[illegible]	[illegible]
CBOOA	1.3.	77.1	[illegible]	[illegible]	27.78
DIPHEN	1.9	52.4	[illegible]	[illegible]	20.27
TERPHE	1.2	106.5	[illegible]	[illegible]	[illegible]
OAB	1.2	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
DOBCP	1.9	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

[+] D en $cm^2 sec^{-1} \times 10^{4}$

d et L en Å

Volume 53, number 1 CHEMICAL PHYSICS LETTERS 1 January 1978

A SENSITIVE OPTICAL GRATING METHOD FOR FLASH PHOTOLYSIS: APPLICATION TO THE CIS–TRANS PHOTOCHEMICAL ISOMERIZATION OF AZO DYES

F. RONDELEZ, H. HERVET and W. URBACH ‡
Physique de la Matière Condensée, Collège de France, 75231 Paris Cedex 05, France

Received 22 April 1977
Revised manuscript received 20 July 1977

A sensitive optical grating technique has been developed for flash photolysis experiments. The sample is excited by an optical fringe pattern obtained by interfering two light waves derived from a pulsed high power laser. Due to the photochromatic modifications within the sample, a spatially periodic refractive index and/or absorption coefficient distribution is set up, producing a phase and/or amplitude grating respectively. This grating is easily observed through the Bragg diffraction of a second, low intensity, continuous laser beam. The relaxation time of this grating is directly related to the intramolecular relaxation time of the photoexcited states. Preliminary experiments on the cis–trans photoisomerism of an azo dye shows that optical density changes of less than 10^{-4} can be detected, below the limit of resolution with classical transmittance methods.

1. Introduction

Flash photolysis is the ideal technique to study the kinetics of photochemical products by the direct measurement of their absorption spectra [1]. The advent of mode-locked lasers has extended the time resolution of the method down to the nanosecond range [2] with little experimental difficulty and even, in some cases, down to the picosecond range [3]. However, progresses are yet to be made to extend the detection sensitivity to small absorption spectra changes. The classical method, which detects the variations of the light intensity transmitted through the sample, is pleagued by two severe limitations.

(1) The intensity changes are buried in the average light level of the direct beam, which can be several orders of magnitude higher. Even differential techniques with two carefully matched sample cells cannot detect changes in optical density less than 10^{-4}.

(2) The detection scheme is only sensitive to changes in the optical density of the sample and not to changes in the optical refractive index.

In this letter, we present an optical grating method derived from laser holography which eliminates these pitfalls. Preliminary experiments on cis–trans photoisomerization are reported for the azo dye methyl red, dissolved in a rigid glass. Using this method, we have been able to detect absorption spectra modifications associated with optical transmission changes of 10^{-4} OD.

The crux of the method is to use a photolytic laser flash with a spatially modulated intensity distribution instead of a uniform one. Since the molecules have different optical properties when photoexcited, an optical grating will be produced in the illuminated sample. This grating will be a phase grating or an amplitude grating depending on which change is dominant at the observation wavelength, either change of the refractive index or of the absorption coefficient respectively [4,5]. In both cases, light incident from a low-intensity monitoring laser beam will be diffracted away from the direct beam into well-defined spots. Observation of the time behavior of the diffracted intensity will yield direct information on the kinetics of the photoexcited molecular states.

‡ Permanent address: Laboratoire de Biophysique, C.H.U. Cochin, 75014 Paris, France.

2. Experimental

Fig. 1 describes our experimental set up. The optical grating is produced by intersecting in the plane of the sample two laser beams issued from a high power argon laser (Spectra Physics model 165, maximum output 880 mW at λ_1 = 5145 Å). The two beams are of equal intensity, as produced by a beam-splitter–dielectric mirror arrangement and converge onto the sample under an angle Θ. In the crossing region, interference effects produce a sinusoïdal light intensity pattern with a period $d \approx \lambda_1/\Theta$, d is adjustable between 10 and 200 μm by varying Θ.

Two mechanical choppers give a 40 μs duration to the photolytic light flash with 2 μs transition times and a repetition rate adjustable between 50 Hz and 5 × 10^{-3} Hz. This duration is sufficient to "write" in the sample a photo-induced grating of periodicity d. The "reading" laser beam (He Ne, 2 mW at λ_2 = 6328 Å, Spectra Physics model 133) is diffracted by this photo-induced grating into well defined spots regularly spaced on a screen in the far field.

The first order diffraction spot is at a distance $l = (\lambda_1/d)D$ from the direct beam ($D \approx 1$ m is the distance of the sample to the viewing screen). The time variation of the diffracted intensity after the photolytic flash is monitored with an XP 2230 Radiotechnique photomultiplier through a 500 μm pin hole. The pin hole ensures that diffracted light is collected over roughly one coherence area [6].

A 6328 Å narrow band interference filter is used to reduce the stray light. The load resistance is 10 kΩ which gives typical analog voltages in the 10 mW range. The signal is finally recorded on a storage oscilloscope or an $X(t)$ recorder. Commonly, the intensity of the first order diffracted spot amounts to as much as 0.1% of the reading beam light intensity. This corresponds to photon rates ≈6.4 × 10^{12} photons/s, which is enormous if we remember that phototubes can detect single photoelectron events. This makes analog techniques quite sufficient to process the signal. In order to minimize unwanted photochemical processes induced by the monitoring laser beam, its relatively low intensity is further decreased to 2 μW by neutral density filters (OD = 3). For the same reason, its wavelength is chosen away from strong absorption bands of the sample.

Last, the λ/4 waveplate is used to convert the polarization of the photolytic laser beam from linear to circular in order to avoid possible polarization-dependent absorbance in dichroïc materials as azo dyes [7].

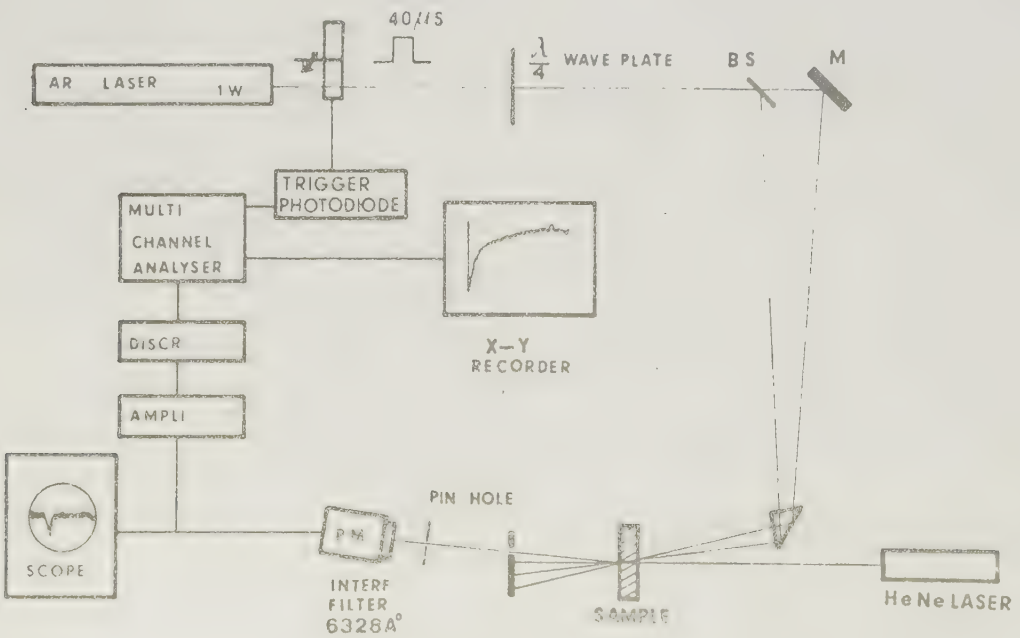


Fig. 1. Experimental set up.

3. Results on methyl red dye

The sample used is methyl red, an acid dye of the monoazo series, dissolved into an inert rigid matrix. For the convenience of working at room temperature, we choose Cyanolit 101, a cement of optical quality†. Its chemical formula, polycyanomethacrylate (PCMA for short) is very close to the well-known polymethyl methacrylate (PMMA), frequently used as a polar solid solution [8]. PCMA has the advantages over thin film polymeric matrices as PMMA of being solvent free and over expoxy resins [9] of polymerizing spontaneously in humid atmosphere, which avoids high temperature curing.

The concentration of methyl red in PCMA was such that a 200 μm thick sample absorbed 50% to 90% of the incident light intensity at 5145 Å.

Fig. 2 shows the time variation of the intensity diffracted into the first-order dot. Immediately after the laser writing flash, the intensity rises to a maximum and then decays back to a steady value. It should be remarked that this last value is noticeably higher than the initial one. As will be shown in the discussion, the observed relaxation corresponds to a single exponential process with a characteristic time of 3.7 s. This value is found to be independent of the grating spacing. Observations at different time scales shows no evidence for faster relaxation processes. On the other hand, we observe no apparent decrease of non-zero value reached after the first relaxation, even on much longer time scales, typically greater than one day.

† Cyanolyt was obtained from Eleco Products, 92110 Clichy, France.

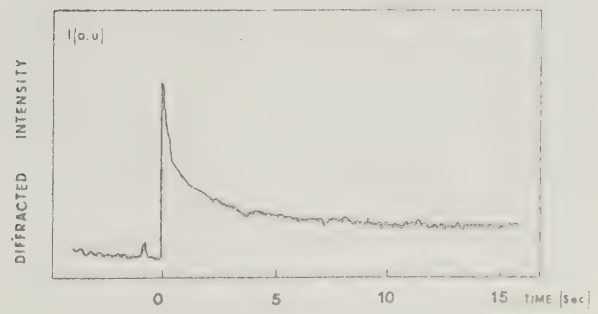


Fig. 2. Time variation of the diffracted intensity after the sample has been illuminated with a single photolytic laser flash (200 mW, 40 μs, 5145 Å); the fringe spacing is 82 μm.

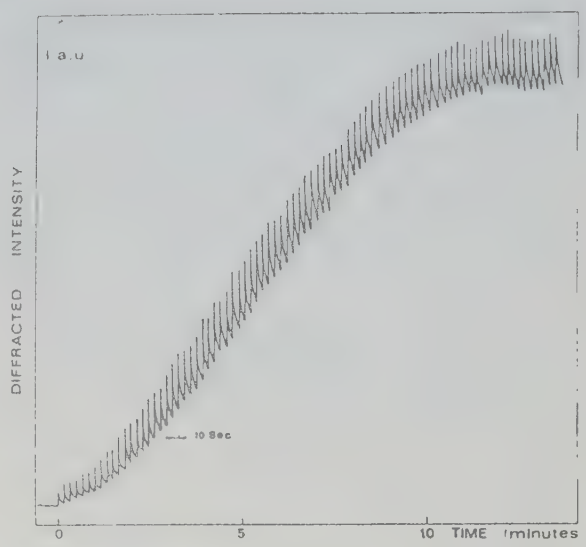


Fig. 3. Time variation of the diffracted intensity when the sample is illuminated with a succession of photolytic laser flashes (200 mW, 40 μs, 5145 Å); repetition rate = 10^{-1} Hz; total duration of the experiment 14 minutes.

When the sample is illuminated with successive laser pulses, the intensity variation is a superposition of spikes on a continuously growing background until saturation is eventually reached (fig. 3). With photolytic laser pulses of 200 mW power and 40 μs duration incident on a 4 mm^2 sample surface, it takes about 80 pulses for the total diffracted intensity to saturate. Visual observation shows that the sample has changed color in the illuminated region, indicating a bleaching.

This saturation can be used to calibrate the experiment and evaluate the sensitivity of the method to small changes in the absorption coefficient. Once the sample is in its fully bleached state, we record its optical absorption spectrum on a standard Varian model 645 spectrophotometer and compare it with the spectrum of an unbleached sample. The two curves, recorded between 6700 and 3200 Å are shown in fig. 4. At 6328 Å (the reading wavelength) the optical density difference is 10^{-2} (see inset). As this optical density change is typically obtained after 80 pulses, the average change per pulse is of the order of 10^{-4} OD. This small jump in optical density is still clearly detected in the experiment as a single spike. We estimate that the noise in the system is roughly 10 times smaller. This sets the practical detection limit to optical spectra changes associated with absorbance variations of 10^{-5}.

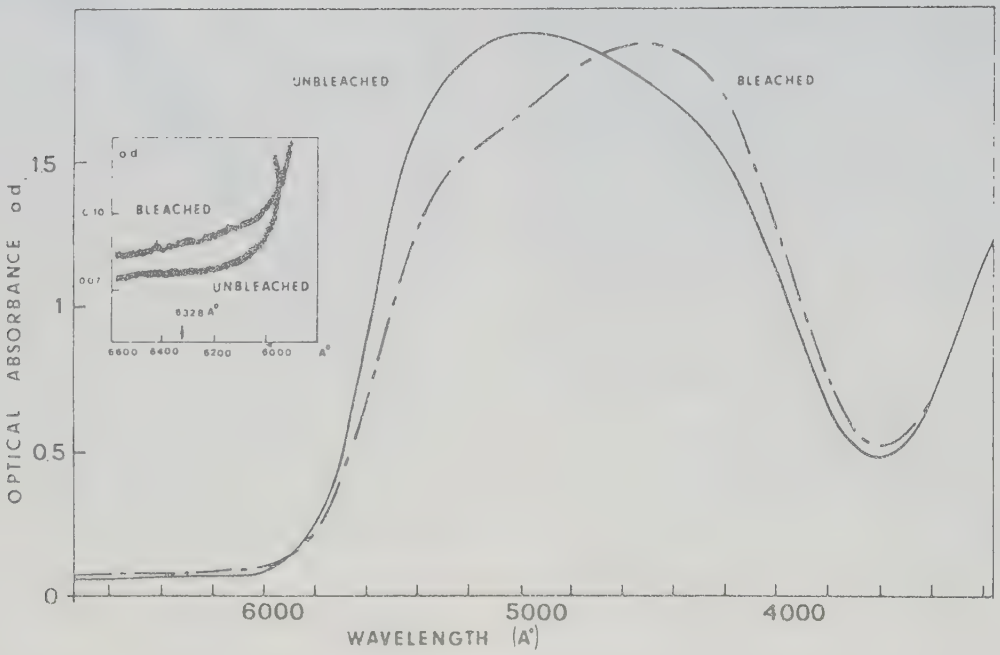


Fig. 4. Absorption spectra of the methyl red sample (a) unbleached; (b) bleached (after the irradiation described in fig. 3). The inset shows a recording at higher sensitivity in the wavelength region of the monitoring laser beam.

However, digital photon counting techniques could further lower this limit.

4. Discussion

It is well known that aromatic azo compounds exhibit cis–trans photoisomerism [10]. The stable trans form is converted by irradiation into the cis form which slowly reverts back in the dark. Azobenzene has been mostly studied but there are also reports on ortho- or para-substituted derivatives [11]. Methyl red is very similar to azobenzene except for an auxochromic carboxyl group in ortho position for one of the benzene rings. This group is responsible for the shift of the strong π–π^* transitions into the visible region, which allows us to use the 5145 Å radiation of an argon laser for the photolytic flash.

Since the cis and trans forms are distinct chemical species, with different optical spectra, a photo-induced optical grating will be set up in the sample, due to the spatially periodic flash illumination. This grating will relax through the thermal cis–trans rearrangement. The relaxation time of $\approx$2 s observed in this experiment is typical of the values reported in the literature [11]. As this relaxation process is purely intramolecular, it explains why the time constant is independent of the fringe spacing. If the relaxation of the grating was due to the mass diffusion of photoexcited molecules into non-photoexcited zones and vice versa, the time constant would have shown the usual d^2-dependence imposed by random walk processes [12]. This diffusion-controlled relaxation process is indeed of importance in liquid solutions and has been observed experimentally [13]. However, in rigid media, mass diffusion is very slow and unobservable in this experiment, even on the longest time scales.

In addition to the reversible cis–trans photoisomerism, we also observe that a permanent photo induced grating is progressively formed. This could correspond to partial photodecomposition of the methyl red molecules into different molecular species. Their optical spectra in the visible show a maximum in absorption shifted from 5000 Å to 4500 Å. This bleaching is non-reversible over periods of several months.

Regarding the experimental technique, we have al-

ready mentioned that the incident intensity will be diffracted not only by optical absorption changes but also by refractive index changes. Both changes are involved in a photochromic process since the change of absorption $\Delta\alpha$ is necessarily accompanied by the change of refractive Δn through the Kramers–Kronig relationship. Diffraction theory [14] states that the diffracted intensity is proportional to $\Delta\alpha^2$ and Δn^2 for a pure amplitude or phase grating respectively, in the limit of small peak to peak changes. Unfortunately, in the present case, absolute measurements of $\Delta\alpha$ and Δn are difficult since there is no simple relationship between the two.

Kinetic measurements are possible however since (1) both $\Delta\alpha$ and Δn have the same intramolecular relaxation rate; (2) the diffracted intensity I_d depends on $\Delta\alpha$ and Δn with the same power law. For simple first order kinetic processes, $\Delta\alpha$ (or Δn) $\approx \Delta\alpha_0 \exp(-t/\tau)$ and the diffracted intensity will decrease with a decay time half as great as τ

$$I_d \approx \Delta\alpha_0^2 \exp(-2t/\tau) .$$

In more complicated cases as in the present experiment, where $\Delta\alpha$ (and/or Δn) has a non-vanishing part, $\Delta\alpha_B$, due to bleaching, the diffracted intensity writes

$$I_d \approx [\Delta\alpha_0 \exp(-t/\tau) + \Delta\alpha_B]^2 .$$

The time constant τ can still be extracted by taking the square root of I_d first, then subtracting the background term $\Delta\alpha_B$ and finally making a semi-log plot versus time. From the data of fig. 2 we get $\tau \approx 3.7$ s.

The method is highly sensitive. Since the optical grating produced by irradiation in flash photolysis experiments is a combination of an amplitude and of a phase grating, it is reasonable to hope and detect, through the change in refractive index, optical spectra modifications involving absorption changes below the limit of detectability for classical transmittance methods. Refractive index changes of less than 10^{-7}, thermally induced, have already been detected [15,16].

The sensitivity of the optical grating technique is also due to the fact that the conditions for a truly differential measurement are automatically realized, although the method requires only one sample. The light intensity diffracted in the various diffraction orders is only a function of the variations in the optical properties of the photochromic molecules following the flash excitation. No light is diffracted in the absence of excitation. Thus we do not have to detect small light intensity variations superimposed on a large background. Moreover, the problem of stray light scattered by sample imperfections (solute concentration inhomogeneities, dust particles, scratches on the cell walls) is minimized as this stray light is generally peaked in the forward direction and will not be detected if the diffraction angle imposed by the fringe spacing is large enough. The signal to noise ratio is thus very good.

Finally, we want to emphasize that photolytic experiments on fluid solutions are also possible. We have already mentioned that in this case, the diffracted intensity can decay through a trivial mass-diffusion process. However, it will still be possible to study intramolecular relaxation phenomena as long as the intramolecular relaxation time τ_{intra} is shorter than the diffusion time τ_{diff}. For a given fringe spacing, this sets a limit to the maximum τ_{intra} which can be observed. A fringe spacing of 200 μm corresponds to a diffusion time of 10 s with a diffusion coefficient $\approx 10^{-6}$ cm^2/s, typical of liquids. As this time is large, relaxation by mass diffusion will only be a problem for the very long-lived photochemical processes.

5. Conclusion

We have demonstrated that small changes in the optical spectra of photochromic molecules can be detected in flash photolysis experiments by using spatially-modulated light schemes for the laser flash. This optical grating technique has the advantages over the classical transmittance method:

(1) to be sensitive both to refractive index and absorption coefficient changes;

(2) to be differential although requiring a single sample cell.

It should be pointed out that absolute measurements of optical properties changes are difficult, kinetic measurements are quite possible.

The method is applicable in rigid media and also in fluid solutions but with some restrictions for the long lived photoexcited states.

Preliminary experiments on the cis–trans photoisomerization of methyl red show that optical spectra modifications involving absorption changes of less than 10^{-4} OD can be detected.

D-6

References

[1] N.J. Turro, Molecular photochemistry (Benjamin, New York, 1967).
[2] F. Castelli, Chem. Phys. Letters 38 (1976) 528.
[3] Z.D. Popovic and E.R. Menzel, Chem. Phys. Letters 45 (1977) 537, and references therein.
[4] A.M. Glass, in: Photonics, eds. M. Balkanski and P. Lallemand (Gauthier-Villars, Paris, 1975).
[5] K.S. Pennington, in: Handbook of lasers, ed. R.J. Pressley (CRC Press, Ohio, 1971).
[6] H.Z. Cummins and H.L. Swinney, in: Progress in optics, Vol. 8, ed. E. Wolf (North-Holland, Amsterdam, 1970) p. 133.
[7] G.H. Heilmeier and L.A. Zanoni, Appl. Phys. Letters 13 (1968) 91.
[8] Z.G. Gardlund, Polymer Letters 6 (1968) 57.
[9] D.L. Ross, Appl. Opt. 10 (1971) 571.
[10] G. Zimmerman, L.Y. Chow and U.J. Paik, J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 3258.
[11] D.L. Ross and J. Blanc, in: Photochromism, techniques of chemistry Vol. 3, ed. G.H. Brown (Wiley–Interscience, New York, 1971).
[12] W. Jost, Diffusion (Academic Press, New York, 1960).
[13] H. Hervet, F. Rondelez and W. Urbach, to be published.
[14] H. Kogelnik, Bell System Tech. J. 48 (1969) 2909.
[15] H. Eichler, G. Salje and H. Stahl, J. Appl. Phys. 44 (1973) 5383.
[16] W. Urbach, H. Hervet and F. Rondelez, Presented at the 6th Conference on Liquids Crystals, Kent, Ohio (1976), to be published.

E

1 - THEORIE DE COHEN et TURNBULL.(+)

Dans leur raisonnement les auteurs considèrent un milieu isotrope dans lequel diffusent les molécules. Les idées de départ sont les suivantes :

Soit une molécule, X, confinée dans une cage permettant ainsi un déplacement important de la molécule X. Si une autre molécule "bouche" le trou avant que X retourne à sa position initiale, alors X a participé au phénomène diffusif.

Dans le modèle de Cohen et Turnbull la diffusion n'est pas dûe au phénomène d'activation mais plutôt à la redistribution du volume libre à travers le liquide. En effet, le volume entier n'est pas physiquement occupé par les molécules. Il existe donc un volume libre dans le système.

Les dimensions des lacunes ne sont pas identiques et peuvent varier dans le temps. Les auteurs supposent qu'il n'y a pas de variation d'énergie associée avec la redistribution du volume libre à l'intérieur du liquide.

Les résultats de la théorie de Cohen et Turnbull conduisent à des résultats qui sont en accord avec les faits expérimentaux observés dans les liquides métalliques(1).

+ *J.Chem. Phys. 31 p. 1164 (1959)*

En particulier les auteurs prévoient, que les dimensions du solvant et de l'impureté sont équivalentes, que leurs coefficients de diffusion sont reliés par une relation particulièrement simple, lorsque :

$$D_{solvant} / D_{impureté} = \left(M_{impureté} / M_{solvant} \right)^{1/2}$$

où M est la masse.

CAS DES MESOPHASES.

Hakemi et Labes(+) utilisent, avec succès, le résultat de cette théorie pour déterminer la valeur du coefficient de diffusion du MBBA pur, à partir des valeurs obtenues à l'aide des traceurs (voir Tableau III du chapitre).

Si nous appliquons le même raisonnement aux molécules de rouge de méthyle (M2) et de nitrozodimethylanile (NDA) diffusant dans le MBBA, on trouve

COMPOSE	$D^2_{//} \times 10^7$	$D^2_{\perp} \times 10^7$	MASSE mg	$\left[\frac{m}{m_T}^{MBBA} \right]^{1/2}$	$D_{//}/D_{//}^{MBBA}$	$D_{\perp}/D_{\perp}^{MBBA}$
MBBA	2.43	1.6	276	1	1	1
MR	2.6	1.6	246	1.07	1.06	1
NDA	11.7	6.9	126	1.48	2.19	2,08

+ *H.Hakemi, M. Labes J. Chem. Phys. 61 p.4025 (1974)*

Théoriquement on s'attendrait à trouver des valeurs identiques dans les trois dernières colonnes, pour les différents composés. En fait on observe d'assez fortes variations surtout dans le cas du NDA.

A ce stade, une étude systématique semble nécessaire pour vérifier la validité de la théorie appliquée au cas des cristaux liquides.

Retenons toutefois que le sens de variation semble être le bon.

2 - THEORIE DE CHU et MOROI[+]

Les auteurs considèrent les molécules du C.L. comme des cylindres de diamètre d et de longueur l.

En admettant une forme "oscillation amortie" de la fonction d'autocorrélation d'impulsion,

$$< \vec{p}(o)\ p(t) > \quad < p^2 > = \cos(\alpha t)\ \mathrm{Sh}(\beta t)$$

Les auteurs calculent les expressions des coefficients de diffusion :

$$D_{\perp} = D \left[1 - \frac{(1-\gamma)S}{2\gamma+1} \right]$$

$$D_{//} = D \left[1 + \frac{2(1-\gamma)S}{2\gamma+1} \right]$$

où $\gamma = \frac{\pi d}{4l}$; S est le paramètre d'ordre, et $D = (D_{//} + 2D_{\perp})/3$

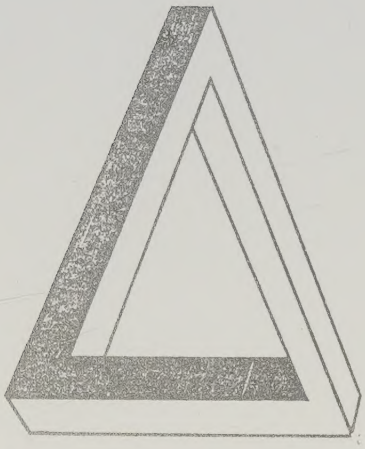
+ *K.S. Chu et D.S. Moroi Jr. de Phys. 36 C1 (1975) p. C1-99.*

CONFRONTATION AVEC LES VALEURS EXPERIMENTALES.

La valeur,

$$D_{//}/D_{\perp} = \frac{2\gamma + 1 + 25(1-\gamma)}{2\gamma + 1 - S(1-\gamma)}$$

indépendante de D, permet une vérification aisée. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessus.

NOM	l en A°	d en A°	γ	S	$\left(D_{//}/D_{\perp}\right)$ exp	$\left(D_{//}/D_{\perp}\right)$ tn
PAA	~19	5	0.21	~06	1.32	2.49
MBBA	~20.6	5	0.19	~06	1.	2.64

L'accord avec l'expérience est loin d'être parfait..